

M. med. 507

Journal



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET

DE CHIMIE.

TROISIÈME SÉRIE.

—

TOME TRENTE-QUATRIÈME.

Digitized by Google

Paris.—Imprimé par E. Thunot et Ce, 26, rue Racine, près de l'Odéon.

Digitized by Google

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BOULLAY, BUSSY, SOUBEIRAN, HENRY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, GUIBOURT,
BARRESWIL, BUIGNET, GOBLEY ET LÉON SOUBEIRAN;

CONTENANT

UNE REVUE MÉDICALE,

Par M. le Docteur VIGLA,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. J. NICKLÈS.

CORRESPONDANTS :

DURAND, à Philadelphie.
GIRARDIN, à Lille.
MORIN, à Genève.
SOBRERO, à Turin.
C. CALVERT, à Manchester.
J. LIEBIG, à Giessen.
TADDEI, à Florence.
VOGEL, à Munich.
REDWOOD, à Londres.
MALAGUTI, à Rennes.
PERSOZ, à Paris.
DE VRIJ, à Rotterdam.
CHRISTISON, à Édimbourg.

Troisième série.

TOME TRENTE-QUATRIÈME.



PARIS.

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

1858

Digitized by Google



BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Digitized by Google

JOURNAL
DE PHARMACIE
ET
DE CHIMIE.

IIIe SÉRIE. — TOME XXXIV. ANNÉE 1858, 2e PARTIE.

Notice sur l'écorce de Lotour;

Par M. Guibourt.

Pomet, dans son *Histoire des drogues*, Lemery, dans son *Dictionnaire universel*, ont tous deux parlé d'une écorce d'*autour* assez semblable, disent-ils, à une cannelle qui serait grossière et spongieuse, mais inodore et presque insipide. Cette écorce servait uniquement, avec le *chouan*, à rendre la préparation du carmin plus facile et le produit plus éclatant.

L'encyclopédie de Diderot et d'Alembert fait mention de cet emploi; mais l'une des formules données pour la fabrication du carmin portant, par suite d'une faute typographique, *écorce de raucour*, plusieurs écrivains postérieurs ont cru que c'était l'*écorce du rocouier* ou même *le rocou* qui devait faire partie de la préparation. C'était une erreur, car l'écorce du rocouier ne s'est jamais trouvée dans le commerce, et le rocou ne pourrait être ajouté au carmin que comme matière colorante analogue et dans un but de falsification.

Avis. — Les articles de fonds et les mémoires originaux publiés dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* restent la propriété de l'éditeur, la reproduction intégrale en est formellement interdite.

Digitized by Google

Ainsi que je l'ai dit dans mon *Histoire des drogues simples* (tome II, p. 409), l'écorce d'autour a toujours existé dans le commerce à Paris, et sans doute aussi à Marseille; mais elle était rare et se vendait fort cher. M. Gonfreville l'a rapportée de l'Inde, en 1830, comme étant une substance très-usitée dans la teinture; on l'a vue à l'exposition universelle à Londres en 1851, et à celle de Paris en 1855. Enfin la collection de M. Della Sudda, de Constantinople, conservée à l'École de pharmacie, en contient un échantillon avec l'indication de 1 franc le kilogramme. Il sera donc facile de s'en procurer et de l'appliquer de nouveau, s'il y a lieu, à la fabrication du carmin.

Mais comment cette écorce originaire de l'Inde, où elle est nommée *lodh*, a-t-elle pris en France le nom d'un oiseau de proie (autour)? Cela tient à ce que les noms orientaux ne nous arrivaient autrefois qu'en passant par beaucoup d'intermédiaires et après avoir subi toutes les altérations que pouvaient leur faire éprouver des oreilles et des plumes ignorantes ou mal exercées.

L'un des noms sanscrits de l'écorce ou de l'arbre est *lodhra*. Roxburgh nomme l'écorce même *lodh*; M. Gonfreville l'a rapportée sous le nom *lodu puttay* (*puttay* signifiant *écorce*); M. Della Sudda la nomme, sur le flacon, *lôtur*, et dans son catalogue *lotour* conformément à la prononciation presque universelle de l'*u* en *ou*. C'est Pomet, je le suppose, qui s'est fait l'auteur de la transformation française du nom (*voyez* son ouvrage, p. 135), en l'écrivant *l'autour* au lieu de *lotour*. Quoi qu'il en soit, il est certain que le nom *autour*, que porte l'écorce en France, est une altération du nom levantin *lotour*, dont la racine indienne est *lodh* ou *lodu*; mais la dernière modification a plus altéré le nom primitif que toutes les autres, en en faisant disparaître la caractéristique L. On m'approuvera sans doute de la lui restituer et de revenir au nom levantin *lotour*.

Voyons maintenant à déterminer l'arbre qui fournit cette écorce.

C'est l'exposition universlle de 1855 qui m'a permis de le faire. J'avais bien trouvé cette écorce à Londres, en 1851, mais elle y portait le nom du *swietenia febrifuga* (n° 685 du catalogue imprimé des produits du Bengale). A l'exposition de 1855, la nombreuse et très-intéressante collection des produits de l'Inde,

Digitized by Google

offrait trois échantillons d'écorce de *lotour* : le premier était attribué au *swietenia febrifuga ;* un deuxième portait le nom de *strychnos nux-vomica ;* enfin, le troisième, avec le vrai nom *lodh puttay*, était attribué au *symplocos racemosa* de Roxburgh, appartenant à la famille naturelle des styracées. C'est là la véritable origine du lotour, dont Roxburgh indique les usages dans la teinture.

L'écorce de lotour s'est présentée jusqu'ici en fragments longs de 3 à 7 centimètres, ordinairement cintrés, épais de 3 à 7 millimètres. L'épiderme, qui existe rarement, est blanchâtre ; le périderme est épais, fongueux, friable, presque toujours plus ou moins usé par le frottement, et de couleur cannelle. Le liber est épais, à fibres courtes et grossières. Ces fibres sont presque blanches dans les écorces bien conservées ; elles s'écrasent et se triturent facilement sous la dent. La saveur en est peu marquée, comme légèrement salée d'abord, laissant ensuite un peu d'âcreté dans la bouche.

Cette écorce pulvérisée grossièrement donne une poudre fibreuse qui, délayée dans l'eau, laisse déposer, au-dessus des parties les plus grossières qui tombent les premières, une couche blanche amylacée.

Le macéré aqueux est d'un jaune un peu brunâtre ; les sels de fer n'en changent aucunement la couleur.

A l'aide de l'ébullition, l'eau se charge d'une plus grande quantité de matière colorante ; elle reste transparente après le refroidissement ; les sels de fer ne l'altèrent pas ; la teinture d'iode lui donne une couleur noire.

L'écorce de lotour est riche en amidon et ne contient pas de tannin.

Fausse écorce de lotour.

J'ai dit qu'à l'exposition de Londres de 1851, l'écorce de lotour portait le nom de *swietenia febrifuga*. C'était une erreur déjà ; mais il y en avait une seconde consistant dans le mélange d'une autre écorce qui n'était ni celle du *swietenia febrifuga* ni celle du *symplocos racemosa*. J'ignore l'origine botanique de cette écorce, dont voici les caractères.

Tubes roulés, longs de 8 à 10 centimètres, ayant de 1,5 à 2

Digitized by Google

centimètres de diamètre, et de 4 à 5 millimètres en épaisseur.

Épiderme blanchâtre, presque entièrement disparu.

Périderme un peu fongueux, assez dur cependant pour résister à l'ongle, de couleur cannelle.

Liber ligneux, rougeâtre, dur, compacte, à fibre assez fine, d'une saveur faiblement astringente.

Ce qui distingue surtout cette écorce de la précédente, ce sont de fort sillons circulaires, demi-circulaires ou parti-circulaires, qu'on dirait quelquefois avoir été produits par une corde fortement serrée autour de l'écorce, mais qui tiennent à une cause naturelle. Si ce n'était ces sillons qui manquent quelquefois, il serait facile de confondre cette écorce avec celle de lotour; mais elle en diffère par ses caractères chimiques: son macéré et son décocté aqueux se colorent en noir par les sels de fer. Le décocté se trouble fortement en refroidissant et ne se colore pas par l'iode. Bien différente du lotour, cette écorce est exempte d'amidon et contient du tannin.

Sur quelques réactions peu connues de l'acide borique et des borates;

Par M. Charles Tissier.

Autant l'action de l'acide borique sur les oxydes et les sels à une haute température est bien connue, autant cette action est vague et incertaine quand il s'agit de la voie humide.

J'ai entrepris ce travail dans la persuasion que tôt ou tard les propriétés dissolvantes de l'acide borique pourraient être mises à profit pour opérer dans l'analyse un certain nombre de séparations, en utilisant la propriété dont jouit cet acide de dissoudre certains corps tandis qu'il est tout à fait sans action sur d'autres; l'acide borique pourrait ainsi servir à faire en quelque sorte l'analyse immédiate de mélanges naturels ou artificiels trop souvent dénaturés par les procédés d'analyse ordinaire.

Digitized by Google

I. — *Action de l'acide borique en dissolution, sur les oxydes métalliques.*

Les essais ont tous été faits avec une dissolution bouillante d'acide borique, le peu de solubilité de cet acide à froid et surtout sa faible affinité pour les bases rendant nécessaire d'agir à la température de l'ébullition.

Ces essais ont porté sur les oxydes suivants :

Chaux,	Protoxyde de zinc,
Magnésie,	— de cobalt,
Alumine,	— de nickel,
Protoxyde de manganèse,	— de cuivre,
— de fer,	— de plomb,
Sesquioxyde de fer,	— d'étain,
— de chrôme,	— de cadmium.

Chaux. — Cette base à l'état d'hydrate se dissout très-bien dans une solution bouillante d'acide borique, seulement il faut employer une quantité relativement assez considérable de cet acide pour obtenir une dissolution complète ; ainsi, dans une expérience où j'ai employé 0gr.,56 de chaux pure et anhydre, il a fallu, pour faire disparaître complétement la chaux, 15 grammes d'acide borique cristallisé.

La dissolution de borate acide de chaux est parfaitement précipitée par l'oxalate d'ammoniaque qui paraît être complétement insoluble dans l'acide borique.

Magnésie. — L'hydrocarbonate de magnésie est dissous avec la plus grande facilité par l'acide borique, mais il n'en est pas de même de la magnésie anhydre (magnésie calcinée) comme on le voit par l'expérience suivante :

J'ai calciné de l'hydrocarbonate de magnésie jusqu'à ce qu'il ne fît plus du tout effervescence avec les acides ; j'ai pris alors :

	gr.
Magnésie calcinée.	0,30
Acide borique cristallisé.	5,00
Eau.	300,00 environ.

Le mélange a été maintenu en ébullition pendant trois quarts d'heure ; au bout de ce temps une grande partie de la magnésie restait encore non dissoute ; une certaine quantité cependant était entrée en dissolution, car la liqueur filtrée, chauffée avec

Digitized by Google

un excès de carbonate de soude, s'est fortement troublée.

Du reste, les borates de magnésie ont été étudiés avec soin par Rammelsberg; je ferai seulement ressortir ici la facilité avec laquelle l'acide borique dissout l'hydrocarbonate.

Alumine.—Les borates d'alumine paraissent avoir été fort peu étudiés. On trouve dans le Traité de chimie de M. Berzélius (1) que « le borate d'alumine est un sel astringent, déliquescent qui fond et se vitrifie au feu. »

Je ne sais comment ce sel a été préparé; mais je n'ai jamais pu arriver à l'obtenir même par la combinaison directe de l'acide borique avec l'alumine en gelée. En effet, lorsqu'on ajoute à une dissolution d'alumine dans l'acide chlorhydrique un excès d'acide borique et que l'on sature l'excès d'acide chlorhydrique par le borate de soude, toute l'alumine est précipitée en sorte que le carbonate d'ammoniaque ne trouble plus la liqueur filtrée. Il est possible que dans ce cas il se précipite du borate d'alumine, mais il est bien certain que ce sel n'est point soluble et déliquescent.

Protoxyde de manganèse.— Il se dissout très-facilement dans l'acide borique pourvu que ce dernier soit en quantité suffisante. J'ai fait dissoudre :

	gr.
Chlorure de manganèse cristallisé, pur.	2,00
Acide borique cristallisé.	10,00

La liqueur a été saturée par le borate de soude qui a déterminé la formation d'un volumineux précipité de borate de manganèse; il m'a fallu rajouter 20 grammes d'acide borique cristallisé pour le redissoudre complétement. Ainsi, 25 à 30 grammes de cet acide sont nécessaires pour dissoudre à peine 1 gramme de protoxyde de manganèse. J'ai déjà fait remarquer, à propos de l'action sur la chaux, la nécessité de cette proportion considérable d'acide borique relativement à la base que l'on veut dissoudre. Ceci semble prouver que la formule des borates acides doit être assez élevée par rapport à l'acide qui les constitue.

La dissolution de borate acide de manganèse est tout à fait incolore et inaltérable à l'air.

---

(1) Seconde édition française publiée par MM. Firmin Didot.

Digitized by Google

Protoxyde de fer. — De même que le protoxyde de manganèse, il peut être dissous par l'acide borique pourvu que l'on emploie une quantité suffisante de cet acide, et dans ce cas encore la proportion est considérable par rapport à celle de l'oxyde.

Pour dissoudre complétement le protoxyde correspondant à 1 gr. de fer pur, j'ai dû employer 30 gr. d'acide cristallisé.

La dissolution de borate acide de protoxyde de fer est incolore au moment même où elle vient d'être préparée, mais le contact de l'air l'altère rapidement; elle se trouble et laisse déposer un précipité blanc verdâtre qui ne tarde pas à devenir ocreux.

Sesquioxyde de fer. — Le sesquioxyde de fer est, comme le sesquioxyde d'aluminium (alumine), absolument insoluble dans l'acide borique, qui n'en dissout pas une trace. J'avais d'abord expérimenté sur du sesquioxyde de fer précipité à chaud; l'insolubilité avait été complète. Craignant que cet oxyde ne présentât pas toutes les conditions de solubilité dont pouvait jouir l'hydrate précipité à froid, j'ai répété l'expérience avec du sesquioxyde préparé par ce dernier procédé.

Voici les détails de l'expérience:

	gr.
Hydrate de sesquioxyde de fer précipité à froid. . . .	8,12
Équivalant à: sesquioxyde anhydre.	0,27
Eau.	200 cc.
Acide borique cristallisé.	15 gr.

Le mélange a été soumis à l'ébullition pendant une heure. Au bout de ce temps la liqueur a été filtrée; le sulfhydrate d'ammoniaque ainsi que le cyanure jaune de potassium et de fer n'ont pu y déceler la moindre trace de ce métal.

Protoxyde de zinc. — Il se dissout dans l'acide borique même après avoir été calciné au rouge. Nonobstant il m'a fallu 50 à 60 gr. d'acide cristallisé pour dissoudre l'hydrate obtenu de 1 gr. de zinc.

Sesquioxyde de chrome. — J'ai fait la dissolution suivante:

	gr.
Acide borique cristallisé.	20
Chlorure de chrome sec.	2
Eau environ.	300

Digitized by Google

Lorsque la liqueur est entrée en ébullition, j'ai ajouté une dissolution contenant :

Borax cristallisé. . . . 3 gr.

Immédiatement il s'est fait un précipité vert grisâtre, et la liqueur filtrée n'a plus décelé aux réactifs la plus petite quantité de chrome.

Protoxyde de cobalt. — 0gr.,50 d'oxyde de cobalt ont été dissous dans l'acide chlorhydrique, la dissolution étendue d'eau, neutralisée exactement par le carbonate de soude, additionnée de 15 gr. d'acide borique, puis portée à l'ébullition. J'y ai alors ajouté 3 gr. de borax cristallisé qui n'a produit aucun précipité. L'oxyde de cobalt est donc soluble dans une dissolution bouillante d'acide borique.

Protoxyde de nickel. — A une liqueur renfermant 2 gr. de nickel à l'état de dissolution neutre, j'ai ajouté :

Acide borique.	20 gr.
Borax.	5 »

La liqueur portée à l'ébullition n'a point donné de précipité. Le borate de protoxyde de nickel est donc susceptible, comme celui de cobalt, de se dissoudre à l'aide d'un excès d'acide borique.

Protoxyde de cadmium. — 0gr.,50 de sulfure de cadmium ont été dissous dans l'acide nitrique; à la dissolution étendue d'eau et neutralisée par le carbonate de soude j'ai ajouté :

Acide borique.	15 gr.
Borax.	3 »

Le cadmium n'a point été précipité.

Protoxyde de cuivre (CuO). — 2 gr. de sulfate de cuivre cristallisé ont été dissous dans 250 cc. d'eau. La dissolution a été additionnée d'un grand excès d'acide borique, puis d'une quantité de borate de soude suffisante seulement à la saturation de l'acide sulfurique du sulfate de cuivre. La liqueur a été maintenue quelque temps à l'ébullition, puis filtrée; essayée par le sulfhydrate d'ammoniaque, elle n'a pas donné le moindre précipité. L'acide borique ne produit donc pas avec le protoxyde de cuivre (CuO) de borate acide soluble.

Protoxyde de plomb. — Le même essai a été répété sur une

Digitized by Google

liqueur renfermant 0gr.,50 d'oxyde de plomb à l'état de nitrate, et comme pour le cuivre, la liqueur filtrée n'a pas produit de précipité avec l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Protoxyde d'étain. — J'ai dissous dans 250 cc. d'eau environ, 2 gr. de protochlorure d'étain cristallisé. A la dissolution bouillante j'ai ajouté 30 gr. d'acide borique, puis une quantité de borax suffisante pour saturer le chlore du chlorure d'étain. Après quelque temps d'ébullition, la liqueur a été filtrée, puis essayée par l'acide sulfhydrique qui n'a produit qu'une coloration très-légère.

II. — *Action de l'acide borique sur quelques sels insolubles dans l'eau.*

Carbonate de baryte. — L'acide borique paraît dissoudre une très-petite quantité de carbonate de baryte (obtenu par précipitation). Toutefois la quantité dissoute n'est nullement en rapport avec la quantité de baryte que serait susceptible de dissoudre la même quantité de cet acide.

J'ai pris pour faire cette expérience :

Acide borique.	15 gr.
Carbonate de baryte pur.	1 »
Eau.	200 cc.

Après une demi-heure d'ébullition la liqueur ne donnait avec l'acide sulfurique qu'un faible précipité. Afin de m'assurer si la baryte accusée dans la liqueur par l'acide sulfurique n'était pas due à une certaine quantité de carbonate dissous simplement à la faveur de l'eau, j'ai fait l'expérience suivante :

Carbonate de baryte.	0gr.,10
Eau.	200 cc.

La liqueur, après une demi-heure d'ébullition, a été filtrée; elle donnait bien avec l'acide sulfurique un léger trouble, mais ce trouble ne pouvait être comparé à celui qui s'était produit après l'action de l'acide borique.

En résumé, l'on peut dire que le carbonate de baryte est insoble dans la dissolution d'acide borique, mais que cette insolubilité n'est pas absolue.

Digitized by Google

Carbonate de chaux.—L'action de l'acide borique sur le carbonate de chaux varie suivant la nature du précipité. Précipité d'une dissolution bouillante de chlorure de calcium par un excès de carbonate d'ammoniaque et présentant un aspect cristallin, il est complétement insoluble dans la dissolution bouillante d'acide borique, tandis que les précipités obtenus de la même manière, mais se rapprochant plus ou moins de la structure amorphe, cèdent toujours quelque chose à cet acide. Au reste, comme pour le carbonate de baryte, la proportion de carbonate de chaux, dissoute par une quantité donnée d'acide borique, n'est nullement en rapport avec la quantité équivalente de chaux que pourrait dissoudre cette même quantité d'acide.

Les expériences que j'ai faites à cet égard ayant eu pour but la séparation de la chaux d'avec la magnésie, c'est sur un mélange de ces deux bases que j'ai toujours opéré.

		gr.
I.	Hydrocarbonate de magnésie	0,50
	Carbonate de chaux pur à structure cristalline	0,50
	Acide borique	15,00

Après une demi-heure d'ébullition, la liqueur a été filtrée, étendue d'eau de manière à faire environ 1/2 litre, et essayée après refroidissement par l'oxalate d'ammoniaque.

Au bout de vingt-quatre heures, la liqueur était encore d'une limpidité parfaite.

		gr.
II.	Hydrocarbonate de magnésie	0,50
	Carbonate de chaux pur à structure amorphe précipité par le carbonate de soude	1,00
	Acide borique	15,00
	Eau	1/2 litre.

La liqueur, filtrée et essayée par l'oxalate d'ammoniaque, a donné un précipité très-notable d'oxalate de chaux.

		gr.
III.	Hydrocarbonate de magnésie	0,50
	Carbonate de chaux pur à structure amorphe, précipité par le carbonate d'ammoniaque	1,00
	Acide borique	15,00
	Eau	1/2 litre.

Digitized by Google

La liqueur filtrée et essayée comme ci-dessus, a encore donné un précipité très-notable.

Pour m'assurer si l'action dissolvante de l'eau ne jouerait pas quelque rôle dans ces expériences, j'ai pris :

Carbonate de chaux.	0gr.,20
Eau.	1/2 lit.

Après une demi-heure d'ébullition la liqueur n'a donné, avec l'oxalate d'ammoniaque, qu'un trouble inappréciable.

Carbonate double de chaux et de magnésie. — La faible action de l'acide borique sur le carbonate de chaux me faisait espérer de bons résultats de l'emploi de cet acide pour la séparation de la magnésie dans l'analyse des minéraux magnésifères tels que la dolomie et les terres dolomiteuses ; il n'en n'est rien : l'acide borique n'a aucune action sur les combinaisons naturelles du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie.

En effet, j'ai traité par 15 grammes d'acide borique 1 gramme d'une terre magnésienne renfermant à l'état de carbonate, double, 10 pour 100 de magnésie. Après une heure d'ébullion, l'acide borique n'avait dissous que des traces inappréciables de chaux et de magnésie. La matière n'avait pas été sensiblement attaquée.

Phosphate de chaux. — J'arrive à une des réactions les plus intéressantes que m'ait présentée l'acide borique; aussi l'ai-je étudiée avec le plus grand soin. Cette action trouve d'ailleurs une application importante à l'analyse.

Si à une solution acide, chlorhydrique ou azotique, contenant du phosphate de chaux et un excès d'acide borique, on ajoute assez de borate de soude pour saturer l'excès d'acide qui tenait en dissolution le phosphate, il ne se précipite pas de borate de chaux tandis que tout l'acide phosphorique se trouve précipité sous forme de phosphate de chaux; le précipité qui se forme dans ces circonstances n'a pas une composition variable comme celui qui se précipiterait en saturant par l'ammoniaque, mais il a une composition constante et une formule bien définie. Il correspond au phosphate auquel Berzélius assigne la formule

$$8\,CaO.\,3\,PhO^5,$$

Digitized by Google

et qui contient, en calculant avec les équivalents tels qu'ils sont admis aujourd'hui (1) :

Acide phosphorique.	49,09
Chaux.	50,91
	100,00

Pour arriver à établir ces faits d'une manière exacte, il me fallait une méthode qui me permît de connaître rigoureusement la quantité d'acide phosphorique que je mettais en expérience ; l'emploi de la chaux dont M. H. Sainte-Claire-Deville a su tirer un si heureux parti pour l'analyse, m'en a fourni le moyen. Si, en effet, on calcine un poids connu de phosphate d'ammoniaque pur avec un poids connu de carbonate de chaux employé en excès, l'augmentation du poids de la chaux que doit fournir le carbonate et qu'il est facile d'apprécier par un essai préalable, donne rigoureusement la quantité d'acide phosphorique fixé ; en sorte qu'en dissolvant par l'acide chlorhydrique étendu le phosphate ainsi obtenu avec l'excès de chaux, on connaît exactement la quantité d'acide phosphorique contenue dans la dissolution.

Le carbonate de chaux que j'ai employé est celui qui me sert pour les analyses du verre par le procédé de M. H. Deville ; il contient exactement 56,00 de chaux. Sa composition, d'ailleurs, a été vérifiée maintes fois.

Le phosphate d'ammoniaque m'a été donné par M. Soubeiran ; ce phosphate était très-pur.

	gr.
I. Carbonate de chaux.	2,00
Phosphate d'ammoniaque.	1,00

Le phosphate d'ammoniaque pulvérisé est mélangé bien exactement avec le carbonate de chaux à l'aide d'un fil de platine dans le creuset même où ces deux corps ont été pesés successivement. Le creuset est ensuite chauffé d'abord doucement, puis

(1)

Phosphore.	400
Oxygène.	100
Calcium.	250

Digitized by Google

au rouge obscur, et enfin porté à une forte chaleur rouge jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids.

	gr.
Poids du phosphate de chaux avec la chaux en excès.	1,699
Retranchant la chaux contenue dans les 2gr.,00 de carbonate. . .	1,120
Il reste.	0,579

Ainsi, le phosphate de chaux mêlé à l'excès de chaux contient rigoureusement, sous le poids de 1gr.,699, une quantité d'acide phosphorique égale à 0gr.,579.

Le mélange de phosphate et de chaux contenant cette quantité d'acide phosphorique, a été dissous par l'acide chlorhydrique; à la dissolution étendue j'ai ajouté une dissolution filtrée contenant 15 grammes d'acide borique cristallisé. Enfin, la liqueur bouillante a été saturée par une dissolution de borax jusqu'à ce que ce sel n'y produisît plus de précipité. Le phosphate de chaux bien lavé à l'eau bouillante, séché, puis calciné au rouge, pesait 1gr.,175, contenant 0gr.,579 d'acide phosphorique.

Si l'on calcule la composition en centièmes du phosphate ainsi obtenu, l'on a:

Acide phosphorique.	49,27
Chaux.	50,73
	100,00

La composition du phosphate 8 Ca O. 3 Ph O^5, calculée avec les équivalents actuels, donne :

Acide phosphorique.	49,09
Chaux.	50,91
	100,00

	gr.
II. Carbonate de chaux.	1,00
Phosphate d'ammoniaque. . .	0,50

	gr.
Poids du phosphate de chaux avec la chaux en excès. . . .	0,827
Retranchant la chaux de 1 gr. de carbonate.	0,560
Il reste.	0,267

D'après cette détermination, le phosphate d'ammoniaque dont je me sers contiendrait 53,4 pour 100 d'acide phosphorique au

Digitized by Google

lieu de 57,7 ; cette perte est due à ce que, au lieu de calciner le phosphate d'ammoniaque sec avec le carbonate de chaux, j'ai chauffé le mélange après avoir ajouté assez d'eau pour dissoudre le sel. Dans ce cas, il y a toujours une perte d'acide phosphorique entraîné probablement par la vapeur d'eau.

Du reste, cette perte n'a aucune influence sur celui qui est fixé par la chaux et dont la quantité est rigoureusement déterminée par l'augmentation de poids de cette base.

Le mélange de phosphate de chaux et de chaux contenant 0gr.,267 d'acide phosphorique, a été dissous dans l'acide chlorhydrique; à la liqueur j'ai ajouté une dissolution de 15 gram. d'acide borique, puis une suffisante quantité de borate de soude.

Le phosphate de chaux bien lavé à l'eau bouillante pesait après calcination au rouge 0gr.,547, contenant 0gr.,267 d'acide phosphorique.

Acide phosphorique.	48,81
Chaux.	51,19
	100,00

Cette composition se rapproche encore beaucoup, comme on le voit, de celle du phosphate auquel Berzélius assigne la formule $8CaO, 3PhO^5$.

		gr.
III.	Carbonate de chaux.	2,00
	Phosphate d'ammoniaque. . . .	1,80

L'expérience a été faite sans l'intermédiaire de l'eau.

	gr.
Poids du phosphate avec la chaux en excès.	1,697
Chaux de 2 gr. de carbonate.	1,120
Reste pour l'acide phosphorique.	0,577

Ainsi, 1 gramme de phosphate d'ammoniaque contient bien 0gr.,577 d'acide phosphorique, ou 57 pour 100.

J'ai fait alors la dissolution suivante :

	gr.
Phosphate d'ammoniaque.	1,000
Équivalent à: acide phosphorique.	0,577
Chaux.	1,120
Acide chlorhydrique, suffisante quantité pour dissoudre la chaux.	»
Acide borique.	15,000

Digitized by Google

La dissolution filtrée et étendue suffisamment pour faire environ 1/2 litre, a été précipitée à l'ébullution par un excès de borax.

Poids du phosphate de chaux calciné au rouge. . . . 1 gr. 18

Ce précipité renfermant les 0gr.,577 d'acide phosphorique du phosphate d'ammoniaque, le calcul en centièmes donne :

Acide phosphorique. . . .	48,90
Chaux.	51,10
	100,00

Cette composition diffère encore très-peu de celle du phosphate $8CaO.\ 3PhO^5$ donnée plus haut.

(*La fin au prochain numéro.*)

Sur les combinaisons formées entre la glycérine et les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique;

Par MM. Berthelot et de Luca.

Dans le présent mémoire, nous nous sommes proposé d'étudier un certain nombre de combinaisons doubles et triples qui résultent de l'union simultanée d'un seul équivalent de glycérine avec deux, ou même avec trois acides différents; ces composés complexes sont d'autant plus intéressants que leurs analogues se retrouvent dans l'étude des corps gras naturels.

Les combinaisons de cet ordre sont faciles à produire, car elles prennent naissance d'une manière à peu près constante, lorsqu'on fait agir simultanément plusieurs acides sur la glycérine; mais leur purification présente, en général, de grandes difficultés, en raison de leur fixité, de leur nature liquide et de leur mélange avec des substances analogues. Aussi avons-nous cru devoir nous adresser aux acides qui forment avec la glycérine des composés volatils sans décomposition, et dès lors susceptibles d'être purifiés par distillation; nous avons choisi les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique. Les résultats auxquels nous sommes arrivés complètent l'étude des combinaisons glycériques envisagées comme dérivées d'un alcool

Digitized by Google

triatomique; ils constituent le type le plus complet et le plus général qui soit encore connu des composés formés par trois acides combinés isolément, deux à deux, trois à trois, avec la glycérine.

Nous exposerons :

1° L'histoire des composés formés par l'union de la glycérine avec les acides chlorhydrique et bromhydrique simultanément.

2° Cette histoire sera complétée par une étude nouvelle des propriétés et des réactions comparées de la trichlorhydrine, de la tribromhydrine et de leurs isomères.

3° Nous donnerons ensuite le tableau complet des quinze combinaisons connues que la glycérine forme avec les hydracides.

4° Enfin l'examen des combinaisons complexes que la glycérine forme avec les trois acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique sera suivi de quelques développements relatifs à la constitution de divers corps gras naturels, et à la variété presque infinie des combinaisons auxquelles peut donner naissance l'union d'un petit nombre de composés simples avec les alcools polyatomiques.

I. — *Composés doubles formés par l'union de la glycérine avec les acides chlorhydrique et bromhydrique.*

La glycérine, traitée par le bromure de phosphore, donne naissance à la dibromhydrine, composé équivalent à la glycérine unie à 2 équivalents d'acide bromhydrique avec élimination de 4 équivalents d'eau :

$$C^6 H^6 Br^2 O^2 = C^6 H^8 O^6 + 2\,HBr - 4\,HO.$$

La dibromhydrine, traitée à son tour par le perbromure de phosphore, éprouve une réaction semblable et se change en tribromhydrine, composé équivalent soit à la glycérine unie à 3 équivalents d'acide bromhydrique avec élimination de 6 équivalents d'eau,

$$C^6 H^5 Br^3 = C^6 H^8 O^6 + 3\,HBr. - 6\,HO,$$

soit à la dibromhydrine unie à 1 équivalent d'acide bromhydrique avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$$C^6 H^5 Br^3 = C^6 H^6 Br^2 O^2 + HBr - 2\,HO.$$

Digitized by Google

Ce sont ces faits, signalés par nous il y a deux ans, qui vont nous servir de point de départ.

1. En effet, la dibromhydrine, traitée par le perchlorure de phosphore, éprouve une réaction analogue; seulement elle s'unit, non plus à l'acide bromhydrique, mais à l'acide chlorhydrique, et forme la *chlorhydrodibromhydrine :*

$$C^6 H^5 Br^2 Cl = C^6 H^6 Br^2 O^2 + HCl - 2 HO,$$

composé formé de 1 équivalent de glycérine uni avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique et 2 équivalents d'acide bromhydrique; 6 équivalents d'eau s'éliminent dans sa formation :

$$C^6 H^5 Br^2 Cl = C^6 H^8 O^6 + 2 HBr + HCl - 6 HO.$$

De même que la tribromhydrine, $C^6 H^5 Br^3$, est isomère, mais non identique avec le bromure de propylène bromé, $C^6 H^5 Br Br^2$, le composé précédent est isomère avec le bromure de propylène chloré, $C^6 H^5 Cl Br^2$.

La chlorhydrodibromhydrine est un liquide neutre, pesant, volatil vers 200 degrés. On l'isole et on la purifie par des distillations réitérées.

Traité à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, ce composé régénère lentement la glycérine.

2. La dichlorhydrine, traitée par le perbromure de phosphore, forme un composé analogue au précédent, la *bromhydrodichlorhydrine :*

$$C^6 H^5 Cl^2 Br = C^6 H^6 Cl^2 O^2 + HBr - 2 HO$$
$$= C^6 H^8 O^6 + 2 HCl + HBr - 6 HO.$$

Ce corps est isomère avec le chlorure de propylène bromé, $C^6 H^5 Br Cl^2$.

La bromhydrodichlorhydrine est un liquide neutre, pesant, volatil vers 176 degrés. On l'isole et on la purifie par des distillations réitérées.

Traité à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, ce composé régénère lentement la glycérine. En même temps se produisent un peu d'acide carbonique dû à un phénomène d'oxydation, et quelques paillettes cristallines à peine solubles dans l'eau, qui paraissent être du propionate d'argent.

Digitized by Google

3. La dichlorhydrine, traitée par le perchlorure de phosphore, produit la *trichlorhydrine :*

$$C^6H^5Cl^3 = C^6H^6Cl^2O^2 + HCl - 2HO = C^6H^8O^6 + 3HCl - 6HO.$$

Ce corps est isomère avec le chlorure de propylène chloré $C^6\,H^5\,Cl\,Cl^2$.

La trichlorhydrine est un liquide neutre, beaucoup plus stable que la tribromhydrine, volatil vers 155 degrés ; on l'isole et on la purifie par des distillations réitérées.

4. Dans la préparation de la trichlorhydrine et de la bromhydrodichlorhydrine se produit en petite quantité un liquide particulier exempt d'oxygène, l'épidichlorhydrine, $C^6\,H^4\,Cl^2$:

$$C^6\,H^4\,Cl^2 = C^6\,H^8\,O^6 + 2H\,Cl - 6\,HO.$$

Ce corps est isomère avec le propylène bichloré.

C'est un liquide neutre, volatil vers 120 degrés ; on l'isole et on le purifie par des distillations réitérées.

Traitée à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, l'épidichlorhydrine régénère lentement de la glycérine.

Les relations que ce composé présente vis-à-vis des autres chlorhydrines sont très-remarquables ; en effet, il diffère de la dichlorhydrine, $C^6\,H^6\,Cl^2\,O^2$, par les éléments de l'eau

$$C^6\,H^4\,Cl^2 = C^6\,H^6\,Cl^2\,O^2 - 2\,HO.$$

Ce qui est précisément la différence qui existe entre l'épichlorhydrine et la monochlorhydrine

$$C^6\,H^5\,Cl\,O^2 = C^6\,H^7\,Cl\,O^4 - 2\,HO.$$

On peut remarquer encore que l'épidichlorhydrine n'est autre chose que de la trichlorhydrine diminuée de 1 équivalent d'acide chlorhydrique,

$$C^6\,H^4\,Cl^2 = C^6\,H^5\,Cl^3 - HCl.$$

La trichlorhydrine étant neutre, l'épidichlorhydrine doit l'être nécessairement.

Enfin l'épidichlorhydrine, $C^6\,H^4\,Cl^2$, présente vis-à-vis de l'épichlorhydrine, $C^6\,H^5\,Cl\,O^2$, les mêmes relations qui existent entre un éther chlorhydrique et son alcool : car sa formule en dérive par la fixation de 1 équivalent d'acide chlorhydrique et l'élimination de 2 équivalents d'eau :

$$C^6\,H^4\,Cl^2 = C^6\,H^5\,Cl\,O^2 + HCl - 2\,HO.$$

Digitized by Google

L'épidichlorhydrine et l'épichlorhydrine sont surtout remarquables, parce que dans leur formation les équivalents d'eau éliminés aux dépens de la glycérine ne sont plus aux équivalents d'acide fixés dans le rapport 2 : 1, rapport normal dans les trois séries principales. Cependant ces deux nouvelles chlorhydrines n'en possèdent pas moins une aptitude caractéristique à régénérer la glycérine sous l'influence des alcalis ou de l'oxyde d'argent.

II. — *Recherches comparées sur quelques propriétés et réactions de la trichlorhydrine, de la tribromhydrine et de leurs isomères.*

1. La régénération de la glycérine au moyen des composés qui précèdent, tous corps exempts d'oxygène et isomères avec les dérivés chlorés et bromés d'un carbure d'hydrogène, est très-digne de remarque. Elle donne lieu à quelques réflexions intéressantes sur les analogies et sur les différences qui peuvent exister entre les réactions des composés isomères.

En effet, nous avons publié, il y a deux ans, le premier exemple d'une telle reproduction de glycérine au moyen d'un composé tribromé analogue aux précédents, et également exempt d'oxygène, la tribromhydrine, $C^6 H^5 Br^3$ (1). Nous avons d'ailleurs établi, que de même que l'alcool, $C^4 H^6 O^2$, peut se changer en éther bromhydrique, $C^4 H^5 Br$, en perdant 2 équivalents d'eau et en gagnant 1 équivalent d'acide bromhydrique, la glycérine, conformément à notre théorie générale, pouvait perdre 2, 4, 6 équivalents d'oxygène sous forme d'eau et gagner 1, 2, 3 équivalents d'acide bromhydrique en formant divers composés éthérés, tous aptes à régénérer de nouveau la glycérine. Parmi ces composés, la tribromhydrine, $C^6 H^5 Br^3$, est surtout remarquable, car elle présente la composition d'un tribromure d'hydrogène carboné. Aussi l'existence et les propriétés de ce corps ont-elles conduit les expérimentateurs, par une filiation d'idées toute naturelle, à rechercher si divers corps qui présentent la même composition et la même formule que la tribromhydrine jouiraient également de la propriété de se transformer en glycérine.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII (1856).

Digitized by Google

Voici les résultats de diverses expériences dirigées par ce point de vue et analogues à la précédente, mais exécutées postérieurement, sur deux composés isomères de la tribromhydrine. L'un de ces composés est le bromure de propylène bromé sur lequel nous avons opéré nous-mêmes; l'autre composé a été découvert l'an dernier et changé en glycérine par M. Wurtz (1).

Ce dernier composé bromé se prépare en traitant la glycérine par l'iodure de phosphore, puis en attaquant par le brome l'éther allyliodhydrique produit; soumis à l'action des sels d'argent, il régénère la glycérine au moyen de laquelle on vient de le former.

Cette expérience est fort intéressante, surtout par son analogie avec celle que nous avions déjà exécutée sur la tribromhydrine; mais il est utile de faire observer qu'elle ne démontre pas la transformation du bromure de propylène bromé en glycérine.

En effet, le composé qu'elle concerne n'est pas identique avec le bromure de propylène bromé anciennement connu : c'est un nouvel isomère de la tribromhydrine dont il se rapproche par ses réactions aussi bien que par son origine; nous le désignerons, pour abréger, sous le nom d'*isotribromhydrine*. Il se distingue du bromure de propylène bromé par ses propriétés physiques et par ses réactions. En effet, l'isotribromhydrine bout à 217°, tandis que le bromure de propylène bromé bout à 192°, c'est-à-dire 25° plus bas, d'après les indications de M. Cahours qui a le premier préparé cette substance, et dont nous avons vérifié toute l'exactitude. De plus, la tribromhydrine et l'isotribromhydrine soumises à l'action des sels d'argent régénèrent la glycérine, tandis que la même expérience tentée avec leur isomère, le bromure de propylène bromé, ne nous a pas fourni de glycérine en quantité appréciable.

Nous avons opéré sur 100 grammes de bromure de propylène bromé (préparé avec le produit qui résulte de la décomposition de l'alcool amylique par le feu) et sur une proportion équivalente de butyrate d'argent; le tout, mélangé avec de l'acide butyrique et chauffé dans une cornue à 130° pendant quatre

---

(1) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 780 (7 avril 1857).

Digitized by Google

jours, a fourni comme produit principal du propylène bibromé, $C^6H^4Br^2$. Après une série de traitements dirigés de façon à ne laisser échapper aucune portion de la glycérine qui aurait pu se trouver régénérée, on a obtenu seulement $0^{gr},2$ d'un extrait sirupeux et déliquescent, chargé de matières salines, et qui n'a pas paru offrir les caractères de la glycérine.

Ces résultats, reproduits depuis la première publication que nous en avons faite, et confirmés par M. Wurtz, établissent une différence essentielle entre les trois composés isomères : la tribromhydrine, l'isotribromhydrine et le bromure de propylène bromé. Les deux premiers, dérivés de la glycérine, sont aptes à la reproduire d'après nos expériences et d'après les expériences ultérieures que nous avons citées plus haut ; mais le bromure de propylène bromé n'a pas offert jusqu'à présent la même propriété. Pour établir la transformation du propylène en glycérine, il ne suffit donc pas d'opérer sur des composés bromés dérivés de la glycérine, mais il serait nécessaire d'employer les corps formés avec le propylène lui-même, produit par exemple dans la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur. Nous avions pensé que cette difficulté pouvait être tournée en changeant d'abord le propylène, C^6H^6, en éther allyliodhydrique C^6H^5I, puis en passant de cet éther à l'isotribromhydrine et à la glycérine. Mais jusqu'ici les efforts très-variés que nous avons faits pour obtenir un corps identique à l'éther allyliodhydrique, en partant du propylène formé avec l'alcool amylique, sont demeurés infructueux. Cependant nous sommes convaincus que cette métamorphose finira par être réalisée, car nos expériences sur la tribromhydrine, et surtout la transformation en propylène de la trichlorhydrine et de l'éther allyliodhydrique, tous deux dérivés de la glycérine, rendent extrêmement probable la transformation réciproque.

Quoi qu'il en soit, les remarques qui précèdent mettent dans tout son jour l'une des principales difficultés des questions de synthèse; elle réside précisément dans ces délicates relations d'isomérie souvent méconnues par les théories qui n'envisagent les corps qu'à travers leur formule et pensent y trouver tout le secret de leur constitution.

2. Au point de vue des relations d'isomérie que nous venons

Digitized by Google

de signaler, il nous a paru intéressant d'examiner comparativement l'action du sodium et celle des agents réducteurs sur la trichlorhydrine et sur les deux isomères de la tribromhydrine.

La trichlorhydrine, chauffée avec du sodium, perd son chlore et produit de l'allyle :

$$C^6 H^5 Cl^3 + 3 Na = C^6 H^5 + 3 NaCl.$$

On reconnaît l'allyle aux caractères suivants : point d'ébullition, odeur et propriétés organoleptiques, origine, combinaison directe avec l'iode et formation d'un iodure cristallisé caractéristique.

L'isotribromhydrine s'attaque aisément par le sodium; mais il est fort difficile d'enlever la totalité du brome; cependant, après des traitements réitérés, nous avons fini par obtenir, entre autres produits, une petite quantité d'allyle. Ce caractère rapproche donc encore l'isotribromhydrine de la trichlorhydrine :

$$C^6 H^5 Br^3 + 3 Na = C^6 H^5 + 3 Na Cl.$$

Au contraire, le bromure de propylène bromé, attaqué par le sodium, a fourni, non de l'allyle, mais du propylène bibromé, $C^6 H^4 Br^2$ (1); ceci s'accorde avec les différences que nous avons signalées entre les réactions de ce bromure et celles des composés isomères.

3. Tandis que la trichlorhydrine, l'isotribromhydrine et le bromure de propylène bromé se distinguent les uns des autres par l'action des sels d'argent et par celle du sodium, ces trois corps, traités par les agents de substitution inverse, donnent naissance aux mêmes produits. En effet, chauffés à 275° avec de l'eau, de l'iodure de potassium et du cuivre, tous trois produisent du propylène, $C^6 H^6$, et de l'hydrure de propyle, $C^6 H^8$.

Le propylène forme donc le lien commun de tous ces composés, conformément aux relations que nous avons établies, il y a trois ans, entre ce carbure d'hydrogène et la glycérine.

4. Si l'on compare les quatre nouveaux composés glycériques dont nous venons de signaler l'existence aux combinaisons déjà connues que la glycérine forme avec les hydracides, on est conduit à faire sur les propriétés physiques et chimiques de tous ces composés certaines remarques qui ne sont pas sans intérêt.

---

(1) Le corps neutre obtenu bout vers 120 degrés; renferme Br = 80,2.

Digitized by Google

En effet, les principales chlorhydrines et bromhydrines, déjà décrites (monochlorhydrine, dichlorhydrine, épichlohydrine, monobromhydrine, épibromhydrine, dibromhydrine, tribromhydrine), régénèrent assez facilement la glycérine sous l'influence des alcalis, et présentent à l'observation des points d'ébullition tels, qu'on peut les déduire approximativement les uns des autres, et de celui de la glycérine, par des relations analogues à celles qui relient les éthers chlorhydrique et bromhydrique à l'alcool. (Voir *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 324, 326, 328.)

Or les nouveaux composés glycériques, la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, volatile vers 155°; la bromhydrodichlorhydrine, $C^6H^5Cl^2Br$, volatile vers 176°, c'est-à-dire 21° plus haut, et la chlorhydrodibromhydrine, $C^6H^5Br^2Cl$, volatile vers 200°, c'est-à-dire 24° plus haut, présentent entre leurs points d'ébullition respectifs des relations analogues à celles qui existent, par exemple, entre la dichlorhydrine, $C^6H^6Cl^2O^2$, volatile vers 178°, et la dibromhydrine, $C^6H^6Br^2O^2$, volatile vers 217°, c'est-à-dire à 49° = 2 × 24,5 plus haut.

Mais des relations du même ordre ne se vérifient plus si l'on compare ces nouveaux composés soit à la glycérine, soit aux composés anciens. La bromhydrodichlorhydrine, $C^6H^5Cl^2Br$, par exemple, volatile vers 176°, possède à peu près le même point d'ébullition que la tribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, volatile vers 180 degrés. Or la présence de 2 équivalents de chlore dans la première substance au lieu de 2 équivalents de brome dans la seconde, aurait dû augmenter notablement la volatilité de la bromhydrodichlorhydrine. Ainsi encore la chlorhydrodibromhydrine, $C^6H^5Br^2Cl$, bout vers 200°, c'est-à-dire 20° environ au-dessus de la tribromhydrine $C^6H^5Br^3$, tandis que le contraire eût été plus probable. Bref, les points d'ébullition des quatre nouveaux composés sont situés 30 à 40 degrés plus haut que les points calculés au moyen des analogies ordinaires.

A ces anomalies physiques correspond une différence notable dans les propriétés chimiques. Les quatre nouveaux composés sont vraiment neutres, beaucoup plus stables vis-à-vis des alcalis, et beaucoup plus difficiles à transformer en glycérine que les combinaisons déjà connues.

Digitized by Google

Les combinaisons de la glycérine avec les hydracides semblent donc appartenir à deux catégories différentes : les termes de l'une, analogues entre eux, s'écartent à certains égards des termes de l'autre et présentent un état moléculaire un peu différent, comme l'atteste la diversité de leurs propriétés physiques et de leurs réactions. A ce point de vue, l'isotribromhydrine doit encore être rapprochée des quatre nouvelles combinaisons glycériques; car sa stabilité, ses réactions, aussi bien que son point d'ébullition (1), s'accordent suffisamment avec les propriétés de ces corps, et notamment avec celles de la chlorhydrodibromhydrine.

Les deux tribromhydrines isomères paraissent donc correspondre respectivement aux deux catégories formées par les combinaisons de la glycérine avec les hydracides.

Leur existence n'est pas sans analogue dans la série des éthers : on sait, en effet, qu'il existe deux variétés de sulfovinates isomères, les uns stables, les autres instables à la température de 100°, mais tous également propres à régénérer les éthers et l'alcool lui-même.

Après avoir exposé les propriétés des nouvelles combinaisons chlorhydriques et bromhydriques que nous avons découvertes, nous croyons utile de donner ici le tableau complet des combinaisons aujourd'hui connues entre la glycérine et les hydracides.

I.	Monochlorhydrine.	$C^6H^7ClO^4 = C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$,
	Monobromhydrine.	$C^6H^7BrO^4 = C^6H^8O^6 + HBr - 2HO$,
	Dichlorhydrine.	$C^6H^6Cl^2O^2 = C^6H^8O^6 + 2HCl - 4HO$,
	Dibromhydrine.	$C^6H^6Br^2O^2 = C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO$,
	Trichlorhydrine.	$C^6H^5Cl^3 = C^6H^8O^6 + 3HCl - 6HO$,
	Tribromhydrine.	$C^6H^5Br^3 = C^6H^8O^6 + 3HBr - 6HO$,
	Isotribromhydrine.	$C^6H^5Br^3 = C^6H^8O^6 + 3HBr - 6HO$,
	Bromhydrodichlorhydrine.	$C^6H^5Cl^2Br = C^6H^8O^6 + 2HCl + HBr - 6HO$,
	Chlorhydrodibromhydrine.	$C^6H^5Br^2Cl = C^6H^8O^6 + 2HBr + HCl - 6HO$,
II.	Epichlorhydrine.	$C^6H^5ClO^2 = C^6H^8O^6 + HCl - 4HO$,
	Epibromhydrine.	$C^6H^8BrO^2 = C^6H^8O^6 + HBr - 4HO$,
	Epidichlorhydrine.	$C^6H^4Cl^2 = C^6H^8O^6 + 2HCl - 6HO$.
III.	Hémibromhydrine.	$C^{12}H^9BrO^4 = 2C^6H^8O^6 + HBr - 8HO$,
	Iodhydrine.	$C^{12}H^{11}IO^6 = 2C^6H^8O^6 + HI - 6HO$,
	Bromhydr. hexaglycérique.	$C^{36}H^{27}BrO^{14} = 6C^6H^8O^6 + HBr - 22HO$,
	Bromhydrines diverses.	
	Acide glycérichlorhydrique ?	

(1) Situé à 17 degrés au-dessus de celui de la chlorhydrodibromhydrine, au lieu de lui être inférieur, comme l'est celui de la tribromhydrine.

Digitized by Google

III. — *Composés complexes formés par l'union de la glycérine avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique.*

Après divers essais pour former des composés complexes par l'union successive de deux et de trois acides distincts sur la glycérine, nous avons été conduits, pour éviter la formation de mélanges trop compliqués, à faire agir ces acides sur la glycérine simultanément et à l'état naissant. On produit les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique en proportions équivalentes et aux dépens de la glycérine elle-même, en traitant cette substance par les chlorure et bromure acétiques.

On sait, en effet, que ces corps, traités par l'eau, régénèrent les acides acétique et chlorhydrique ou bromhydrique :

$$C^4 H^3 Cl O^2 + 2 HO = C^4 H^4 O^4 + HCl.$$

Une réaction analogue s'opère aux dépens des éléments de la glycérine. Les produits varient suivant diverses conditions que nous allons exposer.

1. *Acétodichlorhydrique :*

$$C^{10} H^8 Cl^2 O^4 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + 2 H Cl - 6 HO.$$

La réaction du chlorure acétique sur la glycérine, même à froid, est immédiate et extrêmement violente : son produit principal est l'acétodichlorhydrine. En même temps prend naissance une certaine quantité d'acétochlorhydrine. Voici comment on opère :

Dans une cornue tubulée et entourée d'eau froide on verse 250 grammes de glycérine, puis on ajoute, par petites parties, du chlorure acétique jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne donne plus lieu à un dégagement de chaleur : ceci exige l'emploi d'une très-grande quantité de chlorure acétique. Quand la réaction est terminée, on distille et on recueille séparément ce qui passe depuis 180° jusqu'à 260° environ.

On agite le liquide distillé avec de l'eau, puis avec une solution alcaline. On le fait digérer pendant un jour sur un mélange de chlorure de calcium et de chaux vive ou même de potasse en morceaux, puis on le distille. Les premières portions, les plus abondantes, renferment l'acétodichlorhydrine, volatile vers 205° et que l'on purifie par une série de distillations systématiques.

Digitized by Google

L'acétodichlorhydrine se forme également lorsqu'on fait passer pendant deux ou trois jours du gaz chlorhydrique dans un mélange formé de volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable et mainteuu à 100°. Mais ce procédé est peu avantageux, car il fournit surtout de la dichlorhydrine; c'est même le meilleur moyen pour obtenir la dichlorhydrine en grande quantité.

L'acétodichlorhydrine est une huile limpide, neutre, douée d'une odeur fraîche et éthérée qui rappelle celle de l'éther acétique; elle est peu soluble dans l'eau, bout et distille à 205° sans éprouver de décomposition.

L'acétodichlorhydrine est isomère avec l'acide valérique bichloré, avec l'éther méthylbutyrique bichloré, etc.

Traitée à 100° par une solution aqueuse de baryte, elle se décompose avec régénération de glycérine et d'acides chlorhydrique et acétique. Mélangée à froid avec de l'alcool absolu et de l'acide chlorhydrique, elle forme de l'éther acétique.

2. *Acétochlorhydrine :*

$$C^{10}H^{9}ClO^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} + HCl - 4HO.$$

En même temps que l'acétodichlorhydrine on obtient l'acétochlorhydrine. C'est un composé neutre, liquide, incolore, doué d'une odeur analogue au précédent, mais plus faible. Il est volatil aux environs de 250°. Ce corps est beaucoup moins abondant que le précédent.

3. *Diacétochlorhydrine :*

$$C^{14}H^{11}ClO^{8} = C^{6}H^{8}O^{6} + 2C^{4}H^{4}O^{4} + HCl - 6HO.$$

Elle se produit lorsque l'on fait réagir le chlorure acétique sur un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. On distille le produit de la réaction et on recueille séparément les produits volatils entre 230 et 260°, puis on les soumet à une série de distillations fractionnées. On finit ainsi par isoler la diacétochlorhydrine. C'est un composé neutre, liquide, doué d'une odeur faible. Il est volatil vers 245°. Il est difficile de l'obtenir entièrement exempt de triacétine: aussi les analyses de ce corps ont-ils fourni des nombres un peu faibles pour le chlore, un peu forts pour le carbone, sans toute-

Digitized by Google

fois s'écarter notablement de la formule que nous proposons.

Le bromure acétique et la glycérine ont donné naissance à des composés analogues aux précédents, et que nous n'avons pas cru utile d'étudier avec détails. Mais nous nous sommes attachés à l'examen du composé formé par l'union simultanée des trois acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique avec la glycérine.

4. *Acétochlorhydrobromhydrine :*

$$C^{10}H^{8}ClBrO^{4} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} + HCl + HBr - 6HO.$$

Ce corps s'obtient en traitant la glycérine par un mélange à équivalents égaux de chlorure acétique et de bromure acétique. On opère exactement comme dans la préparation de l'acétodichlorhydrine et on purifie de la même manière.

L'acétochlorhydrobromhydrine est un liquide neutre, limpide et incolore, mais se colorant très-faiblement sous l'influence de la lumière. Il est doué d'une odeur faible qui rappelle à la fois l'éther acétique et le bromure d'éthylène. Ce corps bout vers 228° et distille sans décomposition sensible.

Ce corps est isomère avec l'acide valérique chlorobromé, avec l'éther méthylbutyrique chlorobromé, etc. C'est le premier composé défini dans lequel trois acides distincts se trouvent combinés à la fois avec un seul équivalent de glycérine.

D'après les faits précédents et d'après ceux que nous avons déjà publiés, les trois acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique peuvent, en s'unissant à 1 équivalent de glycérine, donner naissance au moins à dix-neuf combinaisons neutres distinctes dont voici la liste :

Monochlorhydrine.	$C^{6}H^{7}ClO^{4} = C^{6}H^{8}O^{6} + HCl - 2HO$,
Monobromhydrine.	$C^{6}H^{7}BrO^{4} = C^{6}H^{8}O^{6} + HBr - 2HO$,
Monacétine.	$C^{10}H^{10}O^{8} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} - 2HO$,
Dichlorhydrine.	$C^{6}H^{6}Cl^{2}O^{2} = C^{6}H^{8}O^{6} + 2HCl - 4HO$,
Dibromhydrine.	$C^{6}H^{6}Br^{2}O^{2} = C^{6}H^{8}O^{6} + 2HBr - 4HO$,
*Chlorhydrobrombydrine. . . .	$C^{6}H^{6}ClBrO^{2} = C^{6}H^{8}O^{6} + HCl + HBr - 4HO$,
Diacétine.	$C^{14}H^{12}O^{10} = C^{6}H^{8}O^{6} + 2C^{4}H^{4}O^{4} - 4HO$,
Acétochlorhydrine.	$C^{10}H^{9}ClO^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} + HCl - 4HO$,
*Acétobromhydrine.	$C^{10}H^{9}BrO^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} + HBr - 4HO$,
Trichlorhydrine.	$C^{6}H^{5}Cl^{3} = C^{6}H^{8}O^{6} + 3HCl - 6HO$,
Tribromhydrine.	$C^{6}H^{5}Br^{3} = C^{6}H^{8}O^{6} + 3HBr - 6HO$,
Brombydrodichlorhydrine. . .	$C^{6}H^{5}Cl^{2}Br = C^{6}H^{8}O^{6} + 2HC + HBr - 6HO$,
Chlorhydrodibrombydrine. . .	$C^{6}H^{5}Br^{2}Cl = C^{6}H^{8}O^{6} + 2HBr + HCl - 6HO$,

Digitized by Google

Triacétine. . . . . $C^{18}H^{14}O^{12} = C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 - 6HO$,
Diacétochlorhydrine. . . . . . $C^{14}H^{11}ClO^6 = C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 + HCl - 6HO$,
*Diacétobromhydrine. . . . . . $C^{14}H^{11}BrO^6 = C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 + HBR - 6HO$,
Acétodichlorhydrine. . . . . . $C^{10}H^8Cl^2O^4 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + 2HCl - 6HO$,
*Acétodibromhydrine. . . . . . $C^{10}H^8Br^2O^4 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + 2HBr - 6HO$,
Acétochlorhydrobromhydrine. $C^{10}H^8ClBrO^4 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + HCl + HBr - 6HO$

Quinze de ces combinaisons ont été obtenues, et l'existence des quatre autres (1) n'est pas douteuse. C'est le type le plus complet qui ait encore été développé par expérience des combinaisons complexes auxquelles peut donner naissance un alcool triatomique.

Diverses combinaisons du même ordre se produisent toutes les fois que l'on fait agir sur la glycérine deux acides à la fois. C'est ainsi que l'un de nous avait déjà obtenu une acétochlorhydrine par l'action simultanée des acides chlorhydrique et acétique sur la glycérine, une benzochlorhydrine, une valérochlorhydrine, une butyrochlorhydrine, une stéarochlorhydrine, etc. En faisant agir sur la glycérine un mélange d'acides butyrique et sulfurique, nous avons obtenu un composé neutre qui, d'après son analyse et ses réactions, peut être regardé comme un mélange à parties égales de tributyrine et d'une combinaison glycérique formée à la fois par les deux acides buyrique et sulfurique, la *dibutyrosulfurine :*

$$C^{22} H^{19} SO^{12} = C^6 H^8 O^6 + 2 C^8 H^8 O^4 + SO^4 H - 6 HO.$$

Ces faits et ces théories confirment et expliquent les résultats obtenus par MM. Pelouze et Gelis dans leurs expériences sur l'action réciproque d'un mélange de glycérine et d'acides butyrique et chlorhydrique ou sulfurique. Les composés formés par ces savants sont les premiers dans lesquels la glycérine ait pu être combinée de nouveau avec un acide gras, l'acide butyrique; mais ils renfermaient simultanément un second acide, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique dont la présence nécessaire dans la combinaison s'explique par les faits qui précèdent.

Ces mêmes combinaisons complexes se retrouvent dans les êtres vivants; en effet, la plupart des graisses et des huiles renferment à la fois plusieurs acides gras unis à la glycérine, et

(1) Marquées d'un astérisque.

Digitized by Google

lorsqu'on essaye de séparer les principes neutres correspondant à chacun de ces acides, on se trouve fréquemment arrêté par de certaines limites infranchissables, soit que les principes mélangés présentent une affinité réciproque supérieure à celle des dissolvants employés pour les séparer, soit que ces principes forment les uns avec les autres des combinaisons réelles, dans lesquelles un seul équivalent de glycérine se trouve saturé par plusieurs acides simultanément. Par là s'expliquent un grand nombre de faits observés dans l'étude des corps gras naturels, et notamment l'existence, signalée par MM. Pelouze et Boudet, de certains produits complexes définis et cristallisables, lesquels renferment à la fois deux acides gras combinés avec la glycérine.

La constitution de l'acide oléophosphorique, découvert par M. Fremy (1) dans ses recherches sur les matières grasses du cerveau, et retrouvé par M. Gobley dans les matières grasses de l'œuf et du sang (2), paraît également se rattacher aux mêmes points de vue généraux. En effet, ce corps possède la propriété remarquable de se dédoubler en glycérine et en acides phosphorique, oléique et margarique. Suivant les circonstances, la glycérine peut demeurer unie en tout ou en partie, tantôt avec les acides gras, sous forme d'oléine (Fremy) et de margarine, tantôt avec l'acide phosphorique, sous forme d'acide phosphoglycérique (Gobley). Ces propriétés générales permettent d'assimiler cet acide phosphoré du cerveau aux combinaisons doubles et triples décrites dans le présent mémoire, et de le désigner sous le nom d'*acide glycéroléophosphorique* (3). Sa formule véritable

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 474 (1841).

(2) *Journal de Pharmacie*, 3e série, t IX, p. 5, 81 et 161 (1846); t. XI, p. 409 et t. XII, p. 5 (1847); t. XVII, p. 401, et t. XVIII, p. 107 (1850); t. XIX, p. 406 (1851); t. XXI, p. 251 (1852). D'après M. Fremy, l'acide oléophosphorique, tel qu'il existe dans le cerveau, se trouve saturé par la soude; M. Gobley regarde ce composé, non comme un sel, mais comme une substance neutre retenant de petites quantités de phosphates terreux. L'opinion de M. Fremy paraît la plus probable, parce que la matière visqueuse du cerveau et de l'œuf possède les propriétés et les solubilités d'un savon, et non celles d'un véritable corps gras neutre.

(3) Pour simplifier, nous négligerons l'acide margarique dans les considérations qui vont suivre; pour en tenir compte, il suffirait de remplacer la moitié de la dioléine par de la dimargarine dans les formules.

Digitized by Google

ne peut être établie avec certitude, parce que les analyses de ce corps, difficile à purifier, n'ont pas été publiées. Toutefois nous essayerons de montrer provisoirement que l'on peut représenter, à l'aide d'une formule suffisamment exacte et déduite des théories qui précèdent, les divers résultats numériques et autres contenus dans les Mémoires de MM. Fremy et Gobley.

1° D'après M. Fremy, 100 parties de cet acide renferment de 1,9 à 2,0 de phosphore.

2° D'après M. Gobley, une certaine quantité de cette matière, en se décomposant, a fourni 7,23 d'acides gras et 1,20 d'acide phosphoglycérique, c'est-à-dire que le rapport de poids entre ces deux genres de substances est celui de 6 : 1. Ce rapport s'accorde suffisamment avec la détermination précédente.

3° L'acide phosphoglycérique renferme tout l'acide phosphorique contenu dans la combinaison.

4° La matière visqueuse extraite directement et incinérée laisse un charbon acide avec une certaine quantité de phosphate terreux; ceci prouve que dans cette matière le rapport équivalent entre l'acide phosphorique et la base est plus grand que 1 : 3.

Tous ces résultats conduisent à la formule suivante, qui en paraît la conséquence déterminée :

$$4\,C^{36}H^{34}O^{4} + PO^{5}, 3\,HO + 2\,C^{6}H^{8}O^{6} - 12\,HO,$$

laquelle représente une combinaison d'acide oléique, d'acide phosphorique et de glycérine. Cette formule peut être rapprochée, soit de la formule de la trioléine, soit de la formule de l'acide phosphorique.

Pour la rapprocher de la trioléine, il suffit de la diviser par 2 :

$$2\,C^{36}H^{34}O^{4} + \tfrac{1}{2}(PO^{5}, 3\,HO) + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO;$$

pour la rapprocher de l'acide phosphorique, on peut écrire :

$$PO^{5}, 3\,HO + 2\,C^{78}H^{72}O^{10} - 4\,HO,$$

ce qui représente un acide monobasique formé par la combinaison de l'acide phosphorique et de la dioléine.

La première formule correspond à celle de la trioléine, modifiée en raison du caractère tribasique de l'acide phosphorique. En effet, l'un des 3 équivalents de l'acide oléique se trouve

Digitized by Google

remplacé par l'acide phosphorique ; mais ce dernier acide peut jouer tantôt le rôle de 3 équivalents d'un acide monobasique, tantôt le rôle de 2 équivalents, tantôt le rôle de 1 seul équivalent, selon les proportions d'eau éliminées au moment où il entre en combinaison. Dans la formule précédente, 1 équivalent d'acide phosphorique joue le rôle de 2 équivalents d'acide oléique, et comme il perd dès lors 2 équivalents d'eau basique, il communique à la combinaison la propriété de saturer 1 équivalent de base.

On peut exprimer les mêmes relations sous une forme un peu différente, et peut-être plus claire, à l'aide de la dernière formule. L'acide phosphorique est tribasique ; il peut s'unir à 2 équivalents d'un alcool monoatomique, et former un acide monobasique en éliminant 4 équivalents d'eau. Or la dioléine jouit de la propriété de s'unir à 1 équivalent d'un acide quelconque à la manière d'un alcool monoatomique. Dès lors 2 équivalents de dioléine pourront s'unir à 1 équivalent d'acide phosphorique en éliminant 4 équivalents d'eau et constituer un acide monobasique ; c'est ce qu'exprime la dernière formule indiquée ci-dessus.

D'après les considérations précédentes, le savon naturel qui constitue la matière visqueuse du cerveau de l'œuf peut se représenter par les symboles :

$$C^{78} H^{71} M^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} O^{12},$$

ou en nombres entiers :

$$C^{156} H^{142} MPO^{24} = PO^5, 2\, C^{78} H^{71} O^9, MO.$$

En vertu de cette formule :

1° 100 parties de l'acide renferment 2,4 de phosphore.

2° Leur décomposition doit fournir 86 parties d'acide gras et 13 parties d'acide phosphoglycérique, poids qui sont entre eux comme 6,5 : 1 ;

3° L'acide phosphorique et la glycérine sont en proportions telles, que tout l'acide phosphorique peut se retrouver sous forme d'acide phosphoglycérique ;

4° Un sel de l'acide phosphoré étant incinéré peut produire un mélange de phosphate tribasique et d'acide phosphorique.

Digitized by Google

Toutes les conditions établies par les expériences de MM. Fremy et Gobley se trouvent donc satisfaites.

Nous n'insisterons pas davantage sur ce composé dont l'action de l'acide phosphorique sur la dioléine permettra probablement de réaliser la synthèse; nous avons seulement voulu montrer que parmi les faits relatifs à l'étude des composés glycériques naturels, il n'en est aucun qui ne puisse s'expliquer par les considérations générales que nous avons développées sur la glycérine envisagée comme un alcool triatomique.

Pour montrer toute la richesse, toute la variété des composés dont cette théorie permet de prévoir l'existence, il suffira de citer les nombres suivants : la glycérine, en s'unissant avec *n* acides à équivalents égaux, forme *n* combinaisons neutres; avec 2 équivalents de ces *n* acides pris un à un ou deux à deux, elle peut former $\frac{n(n+1)}{1.2}$ combinaisons neutres; avec 3 équivalents de ces *n* acides, pris un à un, deux à deux ou trois à trois, elle peut former

$$\frac{n(n+1)(n+2)}{1.2.3}$$

combinaisons neutres. Si l'on admet l'existence de mille acides distincts, nombre certainement inférieur à la réalité, la multitude des composés glycériques du troisième ordre sera donc égale à $\frac{1000.1001.1002}{1.2.3.}$, c'est-à-dire à près de deux cents millions.

On voit à quelle variété presque infinie de combinaisons complexes, souvent analogues ou identiques à certaines substances naturelles, on peut donner naissance par l'union d'un petit nombre de composés avec les alcools polyatomiques.

Digitized by Google

Essai sur la matière organisée des sources sulfureuses des Pyrénées.

Par J. Léon Soubeiran.

SUITE ET FIN (1).

MŒRENS.

Source inférieure. Température + 39°,00. La matière organique en est très-peu abondante; elle se dépose sur les fragments de pierre qui forment le fond de la source, sous forme d'une petite gelée rouge, constituée en grande partie par de la matière amorphe, de laquelle naissent de longs filaments à parois transparentes; dans ces tubes qui se terminent en pointe assez aiguë, se trouvent de distance en distance de petits amas de substance granuleuse verte, disposée à des intervalles très-réguliers. Mais ils ne m'ont jamais présenté un état de développement assez parfait pour me permettre de déterminer exactement à quel genre et à quelle espèce je devais les rapporter.

En outre, la source inférieure de Mœrens présente un assez grand nombre de corps ovoïdes, d'un diamètre longitudinal environ double du diamètre transversal, offrant souvent vers leur partie médiane une sorte de rétrécissement, comme si le corps allait se fendre à ce point pour former deux parties séparées. Ces corps, doués d'une rapidité de progression très-grande, semblent se mouvoir en roulant sur eux-mêmes : leur couleur est rouge lie de vin, leur diamètre longitudinal est d'environ 0m,00015, leur diamètre transversal de 0m,00002. On trouve quelquefois ces corps immobiles, et réunis alors en masses, où ils semblent surtout s'être disposés en lignes longitudinales. Les caractères que présentent ces êtres les rapportent bien évidemment au genre *Monas*, et ils semblent appartenir plutôt à l'espèce *Monas rosea*, Morren (2), qu'au *Monas Sul-*

---

(1) Voir pages 199, 266 et 421 du t. XXXIII.

(2) A. et C. Morren, *Recherches sur la rubéfaction des eaux et leur oxygénation par les animalcules et les algues* (p. 27, pl., 1841).

Digitized by Google

furaria, Fontan et Joly (1) ; car ils ne m'ont jamais offert que deux points rouges dans leur enveloppe transparente comme la première espèce, tandis que la seconde espèce en présente quatre ou huit. Je n'ai jamais pu y apercevoir aucune trace de cils vibratils qui pussent leur donner le mouvement. Une seule fois j'ai rencontré un de ces corps muni d'un petit prolongement simple, qui se mouvait avec beaucoup de rapidité, et qui n'est devenu bien nettement appréciable qu'aux derniers moments de l'existence de l'animalcule ; peu d'instants avant la cessation complète de la progression de l'animal, cet appendice a cessé d'être perceptible à l'instrument grossissant (pl. I, *fig*. 15).

BAGNÈRES-DE-LUCHON.

Source Bordeu. Température + 40° à 49°. Cette source renferme une matière organique qui se présente sous forme de pellicules blanches opaques, très-minces, très-repliées sur elles-mêmes, et ayant l'aspect de membranes constituées par des fibres parallèles très-fines. On rencontre toujours sous ces pellicules une couche assez mince de matière muqueuse. L'examen microscopique laisse voir, au milieu des éléments caractéristiques de la Glairine muqueuse et membraneuse, un grand nombre de cristaux octaédriques de soufre : leurs dimensions sont toujours infiniment plus petites que celles des cristaux, que présente l'eau de la source du grand établissement à Saint-Sauveur ; ils sont d'une opacité plus grande, et jamais ils ne se sont présentés à moi avec les angles sommets remplacés par une arête plus où moins prolongée, forme particulière que j'ai rencontrée dans presque toutes les sources où il se fait du dépôt de soufre. Je n'y ai jamais non plus observé les cristaux aiguillés dont parle M. Cazin.

Sur quelques points de la substance anhyste de la Glairine

---

(1) A. Fontan et N. Joly. Note sur une nouvelle espèce d'animalcule infusoire (*Monas sulfuraria*), qui colore en rouge les sources sulfureuses accidentelles de Salies (Haute-Garonne) et d'Enghien (Seine-et-Oise) (*Mémoires de l'Académie royale des sciences, inscriptions et belles-lettres de Toulouse*, 3ᵉ série, t. I, p. 116, pl. 13, juin 1844).

Digitized by Google

muqueuse, se trouvaient quelques filaments extrêmement ténus, ramifiés, transparents, sans aucune granulation à l'intérieur, mais se différenciant des filaments primordiaux de la Sulfuraire parce qu'ils étaient formés de longues cellules unies bout à bout.

Source du Bosquet n° 1. Température + 44°. La Glairine y est assez abondante, et se montre sous forme de flocons consistants de couleur gris jaunâtre, et dont la surface est recouverte d'une couche blanchâtre, constituée exclusivement par de très-petits cristaux octaédriques de soufre. La structure de cette Glairine, dont quelques parties sont teintées en noir, n'offre rien de particulier.

Source du Bosquet n° 2. Température + 43°. La Glairine de cette source, presque toute de couleur noire avec quelques parties blanches ou grisâtres, ne diffère de celle de la source n° 1 que par l'absence presque complète de cristaux de soufre.

Source du Bosquet n° 3. Température . Cette source présente une assez notable proportion de matière organique extrêmement diffluente, de couleur gris sale, avec quelques points teints en noir, et d'autres plus nombreux colorés en blanc. La structure ne diffère pas sensiblement de celle des deux sources précédentes, si ce n'est que çà et là on trouve des traces de couche couenneuse formée par du soufre cristallisé, en cristaux extrêmement petits, beaucoup plus que ceux de la source n° 1, et paraissant offrir une base plus large que leur hauteur.

Source du pré. Température + 44°,50. La matière organique de cette source, très-analogue avec celle de la source Bordeu, est constituée par de la Glairine muqueuse de couleur grise avec des parties noires, et de Glairine membraneuse, qui se présente sous forme de pellicules très-minces généralement teintées en blanc jaunâtre : il y a toujours une quantité beaucoup plus considérable de Glairine muqueuse que de Glairine membraneuse : j'ai trouvé surtout dans cette dernière variété des cristaux octaédriques de soufre, toujours d'un volume infiniment petit, et mélangés de quelques aiguilles de même composition, mais de dimensions toujours très-faibles.

Au milieu de la Glairine et surtout de la Glairine muqueuse

Digitized by Google

sont un assez grand nombre de corps arrondis ou pour mieux dire ovoïdes, présentant dans leur intérieur un noyau vert brunâtre clair constitué par des amas de matière granuleuse (pl. I, fig. 13). De ces corps partent des filaments verts, formés d'articles juxtaposés bout à bout et remplis d'un endochrôme granuleux ; dans certains articles et surtout dans ceux qui sont le moins développés, la matière endochrômique forme une seule masse indivise, tandis que dans d'autres, plus avancés en âge, elle se partage en quatre corps reproducteurs. Une sorte de matière gélatineuse contient les filaments de cette plante, qui sont toujours plus ou moins rameux et comme feutrés. Tous ces caractères se rapprochent beaucoup de ceux de la *Fischeria thermalis*, découverte par Schwabe (1) dans les eaux de Carlsbad, mais les dimensions en sont moins considérables et la couleur tire moins sur le vert que pour l'espèce allemande.

Source blanche. Température + 47°,21. La matière organique de cette source est presque toute de la Glairine muqueuse bien nettement définie, et de coloration grise très-foncée ou noire. Au-dessus de cette matière se trouvent quelques pellicules fines de Glairine membraneuse, et des traces de couche couenneuse exclusivement formée de cristaux octaédriques.

Source nouvelle tiède. Température . Cette source donne une petite proportion de Glairine muqueuse, de couleur noire, mêlée de Glairine membraneuse blanche ou grisâtre, un peu plus abondante, quoiqu'il n'en existe pas beaucoup non plus. J'ai trouvé dans cette matière quelques fragments de *Fischeria thermalis* et quelques *Bacillaria fulva* Nitschz, et quelques *Navicula viridula* Ehrenberg.

Source Sengez n° 2. Température . La Glairine muqueuse de cette source, de couleur grisâtre, avec quelques parties noires, est mélangée d'une petite proportion de Glairine membraneuse blanche. Elle présente, au milieu des éléments qui la constituent, un certain nombre de corps arrondis (pl. I, fig. 14), dont le centre offre des granulations sphériques brunes, ou quelquefois d'un vert bleuâtre, le plus souvent ces granules

(1) Hofrath Schwabe, *Ueber die Algen der Karlsbader Warmenquellen* (Linnea, p. 109, taf. 11, 1837).

Digitized by Google

sont entourés d'une matière amorphe verdâtre, qui leur constitue une sorte d'atmosphère. Je crois devoir rapporter ces corps au *Protococcus pluvialis* Kutzing, mais je ne saurais indiquer sûrement s'ils se rapprochent plus de la variété décrite par Kutzing sous le nom de *Protococcus marinus*, ou de celle que Meneghini a nommée *Protococcus thermalis*.

BARÈGES.

Source du Tambour. Température + 44°,25°. Une assez grande proportion de Glairine muqueuse brunâtre ou plutôt grise forme le dépôt de cette source, avec une petite quantité de Glairine membraneuse.

SAINT-SAUVEUR.

Source du grand établissement. Température + 32°,85. La matière organique est d'apparence générale grise très-claire, gélatineuse, transparente, avec une très-légère translucidité dans la plupart de ses parties, mais dans d'autres points, qui semblent des sortes de membranes, la transparence est un peu moindre, et par suite la couleur devient blanche, presque mate. Au milieu de ces pseudo-membranes blanches sont de très-nombreux cristaux de soufre, tantôt isolés, et c'est le cas le plus fréquent, tantôt associés en groupes, qui ne sont jamais constitués que par la réunion d'un petit nombre de cristaux; ils affectent la forme d'octaèdres réguliers, parfaitement définis, et sur quelques-uns le sommet est remplacé par une arête plus ou moins longue, ce qui donne au cristal une forme beaucoup plus aplatie qu'à l'état normal (pl. I, 11). La quantité de ces cristaux de soufre est d'autant plus considérable que les pseudo-membranes, où on les rencontre, offrent une plus grande matité.

Çà et là dans la matière gélatineuse sont des corps noirs irréguliers qui la salissent, et qui ne présentent à l'observation aucune organisation spéciale; il semble que ce soient des parties de matière transparente qui ont été colorées par un peu de fer.

Examinée au microscope, la matière organique de la source du grand établissement se montre composée d'une gangue amorphe à éléments très-petits, transparents, anhystes, mélangée de filaments extrêmement fins, dont on ne peut distinguer l'organisation intime, en raison de leur ténuité même.

Digitized by Google

Fontaine Hontalade. Température + 22°,00. Elle donne une quantité très-faible de matière organique presque toute déposée sur les parois ou les fragments de pierre qui sont au fond de la source. Cette matière est très-remarquable par sa couleur rouge, qu'on ne pourrait mieux comparer qu'à celle du colcothar pour le plus grand nombre de ses parties, mais qui est d'un rouge lie de vin carminée pour quelques points toujours très-peu étendus et très-irrégulièrement distribués dans la masse. C'est très-probablement au *Monas rosea* Morren, que nous devons rapporter ces corps, car les agrégats qu'ils forment dans cette source sont tout à fait identiques à ceux que nous avons vus dans la source inférieure de Mœrens. Malheureusement je n'ai pu étudier la matière organique recueillie par moi à la fontaine Hontalade, au moment même où je venais de me la procurer, de telle sorte que je ne puis affirmer avec certitude absolue que dans cette source on ait affaire à de véritables *Monas*, ne les ayant pas vus jouissant de leur mouvement progressif.

Une particularité digne de remarque, que m'a présentée la Sulfuraire qui se développe en petite quantité dans l'eau de la fontaine Hontalade, c'est d'être colorée en une belle couleur rouge, et d'offrir des filaments verticillés autour d'un axe commun, ce qui pourrait faire confondre au premier abord cette variété de Sulfuraire, quant à sa disposition, avec certains *Draparnaldia* (pl. II, *fig.* 8).

CAUTERETS.

Source des yeux. Température + 39°,00. La matière organique de cette source est de consistance gélatineuse et colorée en jaune brun très-clair, en vert ou en rouge, mais toutes ces nuances ne sont jamais pures et semblent plus ou moins salies de jaune ocreux. L'examen microscopique de cette substance y démontre la structure typique de la Glairine muqueuse et floconneuse

Source de César. Température + 48°,00. Elle fournit une assez grande quantité de Glairine muqueuse, de consistance gélatineuse, de couleur blanc sale, mélangée çà et là de parties teintes en noir.

Source près de César. Température + 48°,50. La matière

Digitized by Google

organique de cette source est blanchâtre, translucide, et a l'aspect d'un mucus épaissi : sur quelques points la teinte se forme davantage et devient grisâtre ; çà et là se trouvent des parties complétement noires par suite du mélange de matières étrangères. Examinée au microscope, cette matière paraît formée uniquement de substance amorphe, et, dans quelques points, où la densité semble beaucoup augmentée, les éléments anhystes constitutifs de cette matière affectent de la tendance à se ranger en séries linéaires, comme pour former des fibres, mais il est impossible de distinguer aucune trace d'une véritable soudure. Au milieu de cette masse translucide sont quelques parties blanches, qui paraissent être des membranes un peu plissées suivant le sens longitudinal des fibres, mais qui ne doivent pas cet aspect à un véritable accolement.

Au milieu de cette Glairine se trouvent un assez grand nombre de corps sphériques, ou irrégulièrement pyriformes (pl. I, *fig.* 7), couverts de poils sur toute leur surface, poils plus apparents dans certains points, ceux surtout qui sont les plus petits : Ces corps, formés de corpuscules hyalins ou subhyalins, ont une légère teinte grise, et sont généralement plus foncés au centre qu'à la périphérie ; ils me semblent offrir la plus grande analogie avec la *Leucophra Mamilla* Bory-Saint-Vincent.

Source des Espagnols. Température + 46°,20. La matière organique de cette source est comme gélatineuse, et offre çà et là dans sa masse des parties blanchâtres qui semblent comme concrétées ; sa couleur générale est gris blanchâtre ou gris noirâtre, et, dans ce dernier cas, elle se nuance toujours en même temps de jaunâtre ; sur quelques points sa teinte se fonce encore davantage et devient presque noire.

L'examen microscopique y démontre la structure normale de la Glairine muqueuse avec des agglomérations irrégulièrement répandues de cristaux aiguillés de soufre généralement soudés ensemble presque parallèlement, ou affectant la disposition radiée. Je n'y ai jamais vu un cristal octaédrique de soufre ; à peine sur quelques points j'ai reconnu la disposition caractéristique de la Glairine membraneuse.

La Raillière. Température + 39°,00. Elle fournit une matière organique jaunâtre clair, de couleur facilement compa-

Digitized by Google

rable à celle de la gélatine, ou brunâtre foncée. Les parties claires se distinguent des foncées, en ce que le plus généralement leur surface est couverte d'une pellicule très-mince, opaque et blanche. La consistance de cette matière est celle d'un mucilage moyennement épais.

L'examen microscopique démontre que la masse est formée de parties transparentes amorphes, au milieu desquelles sont de très-nombreux petits granules anhystes. La couche blanche est constituée presque exclusivement par un dépôt de soufre en cristaux très-petits et généralement mal formés. En outre, au milieu de la Glairine, j'ai trouvé beaucoup de *Protococcus pluvialis*, analogues à ceux de la source Sengez n° 2.

Les eaux minérales sulfureuses des Pyrénées apportent, des profondeurs de la terre, la matière organique qu'elles tiennent en dissolution. On ne pourrait faire sur sa formation que des hypothèses sans valeur, mais lorsque l'on voit plus tard cette matière se déposer et passer successivement par les états de *Glairine* et de *Sulfuraire*, n'est-il pas permis de supposer que déjà elle portait en elle le germe d'une organisation qui n'avait plus besoin que de trouver des conditions favorables pour se développer. Tant que la température de la source est très-élevée (au-dessus de 70°), la Glairine reste en dissolution; elle se sépare à mesure que le refroidissement amène l'eau au-dessous de ce terme. Une fois que la matière dissoute s'est séparée et a apparu à l'état insoluble au milieu de l'eau, elle prend le nom de *Glairine*, et alors on peut pénétrer un peu plus avant dans sa constitution; elle est azotée et justifie une fois de plus, par ce caractère, l'analogie qui l'a fait comparer aux glaires d'origine animale. Elle prend toujours naissance au milieu de l'eau sulfureuse; mais faut-il voir dans ce fait une circonstance obligée ou bien n'y a-t-il qu'une simple coïncidence de formation? Dans le premier cas, il semble qu'il devrait y avoir un rapport constant entre les proportions de la Glairine et du principe sulfureux, ce qui est tout à fait démenti par les faits.

L'aspect physique de la Glairine est très-susceptible de varier. Il tient souvent aux circonstances physiques dans lesquelles elle s'est formée, aux corps étrangers qui s'y sont mélangés; on la

Digitized by Google

voit diversement colorée par des sulfures ou des matières étrangères. Elle est muqueuse, filandreuse, membraneuse, compacte, stalactiforme, et dans bien des cas on a pu constater les circonstances qui ont déterminé ces modifications dans sa forme; c'est la surface lisse ou rugueuse des parois de la source, la couche d'eau plus ou moins profonde où elle s'est déposée. Le contact de l'air a sa part d'influence, et aussi le mélange accidentel des eaux chaudes et des eaux froides. La température de la source vient apporter aussi sa part dans ces modifications; la Glairine des eaux très-chaudes ayant plus de tendance à prendre la forme filamenteuse et à se colorer en rouge, tandis que le dépôt des sources peu chaudes se montre plus habituellement sous la forme d'une matière d'un blanc mat et de consistance pulpeuse. Mais ce ne sont là que des modifications dans le mode d'agglomération que l'on pourrait tout au plus admettre comme des variétés d'une substance au fond toujours identique; et c'est, en effet, la seule conclusion qu'il serait possible de tirer, si l'on ne se trouvait pas en présence des observations qui nous montrent la Glairine se modifiant peu à peu dans sa structure et après avoir été simple agrégat chaotique, suivant l'expression de Turpin, se remplir d'abord de granules et s'organiser bientôt après en filaments réticulés et anastomosés. Il serait bien difficile de déterminer précisément le moment où la matière devient *Glairine* et celui où elle va devenir *Sulfuraire*. Tout ce que l'on sait des circonstances de ce passage, c'est que la présence de l'eau y est nécessaire et que la température doit avoir baissé au-dessous de + 50°. Alors l'organisation fait un pas, la *Sulfuraire* se forme incontestablement; puis plus tard, on verra apparaître d'autres Algues inférieures caractérisées par leur couleur verte; ce sera un premier monde, un monde végétal, une forêt aquatique qui se peuplera bientôt d'une myriade d'êtres plus avancés en organisation et qui forment le passage entre les plantes et les animaux.

A mesure que l'air a pu exercer son influence, à mesure que le principe sulfuré se détruit, les Algues prennent naissance; on voit ces végétaux se former dans toutes les eaux qui ont le contact de l'air et qui sont frappées en même temps par la lumière. Il n'y a pas de raison pour chercher une origine différente aux

Digitized by Google

Algues qui prennent naissance dans les eaux sulfureuses; mais de même que les Hydrophytes des eaux salées sont différentes des Hydrophytes d'eau douce, de même les eaux sulfureuses peuvent avoir leurs espèces particulières qui ne s'accommodent que des conditions que leur présentent les eaux chargées du principe sulfuré pur ou dégénéré. Là comme ailleurs encore, il est de ces êtres, d'une organisation vigoureuse, qui s'accommodent, pour ainsi dire, de toutes les conditions, et qu'on pourra trouver en dehors tout aussi bien que dans les eaux sulfureuses (par exemple les *Closterium Lunula* et *Baculum*); mais il en est un certain nombre qui exigent des conditions plus spéciales et pour lesquels les eaux sulfureuses seules seront d'un besoin indispensable. C'est ainsi que l'on peut citer parmi les espèces qui n'ont jamais été rencontrées que dans cette condition les *Surirella Pueli, Oscillatoria elegans, Hygrocrocis nivea, Fischeria thermalis*, etc.

Bien que nous ne soyons guère en mesure d'apprécier avec rigueur les conditions les plus favorables à la naissance et à l'accroissement des Algues des eaux sulfureuses, il en est cependant quelques-unes dont l'influence peut être signalée. Ainsi, de même que la *Sulfuraire* ne se montre jamais dans les sources dont la température est supérieure à + 60 degrés, de même l'influence de la température se montre dans la formation des productions rouges des sources sulfureuses des Pyrénées Orientales, car elles ne se trouvent jamais dans les sources dont la température soit moindre de + 45 à + 50 degrés.

On ne peut nier non plus pour certains êtres l'influence de la composition de l'eau. C'est ainsi que la même *Monas* découverte par MM. Joly et Fontan dans la source sulfureuse, calcaire et froide de Saliès (Haute-Garonne) a été retrouvée par ces deux observateurs dans l'eau d'Enghien, près Paris, et par MM. Morren dans une source analogue de la Belgique. A Saliès (Béarn), il se fait dans le bassin où descend l'eau de graduation de grands amas de *Zygnema* sur lesquels viennent s'implanter des groupes de *Bacillaria*. M. Fontan a observé les mêmes *Bacillaria* sur les Conferves qui vivent dans les eaux salées de Saliès (Haute-Garonne), qui ont une composition analogue. Mais, comme je l'ai dit déjà, l'existence d'une composition identique est loin

Digitized by Google

d'être toujours nécessaire. On en a un exemple bien frappant dans la production dans les eaux alcalines de Néris de la même *Anabaïna* que celle qui vient remplir si rapidement le bassin de la grande source sulfochlorurée de Dax, dans les Landes.

A une certaine composition de l'eau, quand elle est nécessaire, se joint toujours l'indispensable nécessité de l'air et de la lumière. Les végétations se font d'autant mieux que l'eau s'étale en une nappe qui présente plus de surface à ces deux agents. Certes, sous ce rapport, c'est une mauvaise condition que la présence des sulfures ; mais aussi les Algues ne se forment jamais qu'à une certaine distance du griffon de la source, quand l'air a détruit déjà une partie du principe sulfureux.

La production des animaux microscopiques se fait dans des conditions tout à fait analogues. La plus remarquable des sources sous ce rapport, la source de la Cascade à Olette, les réunit, tandis qu'à Ax, les sources du Rossignol et des Canons, qui sont dans des conditions à peu près pareilles de température et de sulfuration, sont dépourvues d'habitants, parce qu'elles n'offrent d'accès facile ni à l'air, ni à la lumière, ayant été captées à leur griffon même.

Les animaux microscopiques vivent dans des sources dont la température s'est abaissée ; mais une forte chaleur, qui les a précédés, n'est pas un obstacle à leur développement. La source la plus chaude des Pyrénées, celle de la Cascade, à Olette, dont la température est de + 78 degrés au griffon, est la plus riche en Animaux et Algues, une fois qu'elle s'est refroidie ; elle en nourrit jusqu'à douze espèces différentes.

Il y a certaines espèces qui n'ont encore été rencontrées que dans les eaux sulfureuses : telles sont *Monas Sulfuraria, Phanoglœne Filholi, Oncholaïmus Sulfuraria, Anguillula Angladæ*, etc. Pour celles-là on doit admettre, jusqu'à présent, que le principe sulfureux est nécessaire à leur développement. Il faut remarquer cependant que les eaux riches en habitants sont en général pauvres en principes sulfurés ; mais la présence du soufre n'est pas une condition indispensable pour toutes les espèces, et il est bien curieux de voir les mêmes êtres organisés, tels que les *Navicula Vichyensis* et *Ulothrix Vichyensis*, vivre également bien dans l'eau sulfureuse d'Olette et dans l'eau très-

Digitized by Google

alcaline de Vichy. Pour ces deux êtres la présence de l'acide carbonique n'a pas eu de mauvaise influence, non plus qu'il n'a été nécessaire, puisque ce gaz manque dans l'eau d'Olette. Il est bon de remarquer encore que les eaux des Pyrénées sont toutes très-faiblement alcalines et il ne paraîtra pas moins singulier d'y voir se développer des espèces identiques à celles de l'eau de Vichy, qui est vingt fois au moins plus riche en carbonate de soude.

Un fait également très-curieux, mais encore trop isolé pour qu'il soit permis d'en tirer une conclusion générale, c'est la forte proportion de silice qui se dépose dans la Glairine et la Sulfuraire, où apparaissent les nombreux habitants de la source de la Cascade à Olette. Y a-t-il donc un rapport obligé entre les conditions de vie de ces petits êtres à carapace siliceuse et le dépôt de silice gélatineuse qui se fait à Olette, à la suite de l'oxydation du soufre par l'oxygène, de la destruction lente de la roche, de la formation subséquente du sulfate de chaux et de la séparation de silice hydratée et gélatineuse ? Rien de pareil ne se montre à Bagnères-de-Luchon dans la source de la Reine, où la silice abonde, mais où elle est employée à former du silicate de soude et non pas un dépôt siliceux.

La nature du sol a-t-elle quelque influence sur toutes ces productions? Si l'on admet, comme il est très-naturel de le croire, que les roches siliceuses ont été attaquées pendant le trajet de l'eau thermale, le sol a sa part d'influence, éloignée, il est vrai, mais qui paraît se résumer aujourd'hui tout entière dans les éléments qui sont devenus principes constituants des eaux minérales.

Et maintenant il resterait à aborder deux ordres de questions dont la solution offrirait un grand intérêt, mais qui ne paraissent pas pouvoir recevoir une réponse satisfaisante dans l'état actuel de la science.

Toutes les espèces, tant végétales qu'animales, signalées dans les eaux sulfureuses sont-elles des espèces véritablement distinctes? Ne sépare-t-on pas par des appellations différentes des individus pris à des âges différents, ou bien le caractère d'un même être ne peut-il pas avoir été modifié par les circonstances dans lesquelles il a vécu, de manière à simuler une es-

Digitized by Google

pèce distincte ? Ce que l'on sait à ce sujet sur les générations alternantes des Polypes et des Méduses, les transmutations de l'ergot de seigle, et sur celles des Entozoaires est bien de nature à faire naître des doutes sérieux. Mais dans l'impossibilité d'aborder un pareil sujet, j'ai dû me borner à décrire les individus tels qu'ils se sont présentés à mon observation, les caractères que je leur ai assignés dussent-ils un jour ne servir à les distinguer que comme des variétés d'nn même être, ou comme l'état qui correspond à des âges différents.

Bien plus grande encore serait la difficulté s'il me fallait prononcer sur l'origine des Algues et des Animaux que nous voyons en quelque sorte se produire sous nos yeux. Leurs germes ont-ils été apportés par l'air dans les bassins des sources sulfureuses? Oni-ils été puisés dans les entrailles de la terre et ramenés à la surface sains et saufs, malgré la forte température à laquelle ils ont été exposés, ou bien une ovulation spontanée peut-elle prendre naissance dans le dépôt de la Glairine? A l'avenir seul il appartient de résoudre ce problème mystérieux.

Explication des planches.

PREMIÈRE PLANCHE.

1. *Anguillula Angladæ*, Nobis. Source du Petit-Escaldadou, Amélie-les-Bains (Pyrénées-Orientales).
2. *Phanoglœne Filholi*, Nobis. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
3. *Surirella Pueli*, Nobis. Source de l'Hortet, Olette (Pyrénées-Orientales).
4. *Surirella Pueli*, Nobis. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
5. *Closterium Baculum*, Brébisson. Source Saint-André, Olette (Pyrénées-Orientales).
6. *Closterium Lunula*, Nitzsch. Source Saint-André, Olette (Pyrénées-Orientales).
7. *Leucophra Mamilla*, Bory. Bassin de réception de la source des Espagnols, Cauterets (Hautes-Pyrénées).
8. *Cypris fusca*, L. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
9. *Frustulia viridula*, Kutzing. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).

Digitized by Google

10. *Navicula Filholi*, Nobis. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
11. Cristaux de soufre de la source du grand établissement, Cauterets (Hautes-Pyrénées).
12. *Navicula Vichyensis*, Haime et Petit. Source Saint-Louis, Olette (Pyrénées-Orientales).
13. *Fischeria thermalis*, Schwabe. Source du Pré, Bagnères-de-Luchon (Haute-Garonne).
14. *Protococcus pluvialis*, var. *Kermesinus*, Kutzing. Source Sengez, n° 2, Bagnères-de-Luchon (Haute-Garonne).
15. *Monas rosea*, Morren. Source inférieure de Mœrens (Ariége).
16. *Eunotia longicornis*, Ehrenberg. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).

SECONDE PLANCHE.

1. *Oncholaïmus Sulfuraria*. Nobis, Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
2. *Frustulia subulata*, Kutzing. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
3. *Surirella gibba*, Ehrenberg. Source de la Cascade, Olette (Pyrérées-Orientales).
4. *Eunotia Diadema?* Ehrenberg. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
5. *Mougeotia Olettinsis*, Nobis. Source Saint-Louis, Olette (Pyrénées-Orientales).
6. *Oscillatoria elegans*, Agardh. Source du petit Escaldadou, Amélie-les-Bains (Pyrénées-Orientales).
7. *Desmidium?* Source Saint-Louis, Olette (Pyrénées-Orientales).
8. *Hygrocrocis nivea*, Kutzing. Fontaine Hontalade, Saint-Sauveur (Hautes-Pyrénées).
9. *Ulotrix Vichyensis*, Haime et Petit. Source Saint-Louis, Olette (Pyrénées-Orientales).
10. *Desmidium?* Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
11. *Anabaïna Smaragdina*, Nobis. Source Saint-Louis, Olette (Pyrénées-Orientales).
12. *Navicula Arcus*, Ehrenberg. Source de la Cascade, Olette (Pyrénées-Orientales).
13. *Eunotia Zebra*, Ehrenberg. Source de la Cascade, Olette Pyrénées-Orientales).

Digitized by Google

Extrait des journaux Anglais.

Action de l'oxyde d'argent sur les composés métalliques;
par H. Rose.

Les chimistes admettent généralement que l'oxyde d'argent est formé d'un équivalent d'argent métallique pour un équivalent d'oxygène, et ils représentent par AgO, la formule de ce composé.

Cependant les considérations tirées de la chaleur spécifique obligeraient à admettre la formule Ag^2O, et on peut dire que la loi de l'isomorphisme conduit elle-même à cette expression.

Pour que les corps soient isomorphes, il ne suffit pas, en effet, qu'ils aient une même forme cristalline, il faut encore qu'ils puissent cristalliser ensemble et en proportions quelconques, quand leurs solubilités sont à peu près les mêmes. Or, en comparant l'oxyde d'argent aux oxydes de plomb et de zinc, à la magnésie, aux protoxydes de manganèse et de fer, on ne trouve pas qu'il leur soit isomorphe dans le sens absolu, puisqu'il ne peut les remplacer sans changer leur forme cristalline, ou sans entrer en proportion définie dans le composé formé.

Une autre considération qui tend encore à faire admettre la formule Ag^2O, est celle qui fait l'objet de cette note; elle est relative à la basicité de l'oxyde d'argent.

On sait que la propriété plus ou moins basique d'un oxyde ne dépend pas seulement du rang électrochimique occupé par le métal auquel il appartient, mais qu'elle dépend également du nombre d'atomes d'oxygène auquel il se trouve combiné. C'est ainsi qu'on a des oxydes R^2O, R^2O^2, R^2O^3, les premiers étant plus basiques que les seconds, et les troisièmes l'étant assez peu pour jouer le rôle d'acides dans certaines circonstances. Or, en comparant l'oxyde d'argent aux oxydes de plomb, de zinc, aux protoxydes de manganèse et de fer qui appartiennent manifestement à la seconde série $R^2 O^2$, on trouve qu'il est plus basique que ces oxydes et qu'il les précipite de leurs dissolutions, bien que l'argent soit placé plus bas sur l'échelle électrochimique que les métaux auxquels ils appartiennent. Une pareille anomalie ne peut

Digitized by Google

guère s'expliquer qu'en plaçant l'oxyde d'argent dans la première série R^2O, et lui assignant par conséquent la formule Ag^2O.

Voici les faits observés par M. H. Rose, conformément à cette théorie.

Lorsqu'on fait digérer une solution de protosulfate de manganèse avec de l'oxyde d'argent humide, elle prend bientôt une couleur noire très-foncée, et si on la filtre après y avoir ajouté un excès d'oxyde d'argent, on trouve qu'elle ne renferme plus aucune trace de manganèse, l'oxyde de ce métal ayant été remplacé par l'oxyde d'argent.

Si l'on mêle de l'oxyde d'argent à une solution de protosulfate de fer, la liqueur prend bientôt une teinte noire; il se sépare du peroxyde de fer et de l'argent métallique. Mais en ajoutant une grande proportion d'oxyde d'argent, le liquide filtré se trouve contenir du sulfate d'argent, sans la moindre trace de fer.

L'oxyde de zinc est complétement précipité de son sulfate par l'oxyde d'argent à la température ordinaire. Il en est de même de l'oxyde de plomb qui est complétement séparé de l'acétate et du chlorure. Mais si l'on opère avec le nitrate, la séparation n'est que partielle.

Le chlorure, le sulfate et le nitrate de cuivre sont complétement décomposés par l'oxyde d'argent. C'est là un fait qui est depuis longtemps connu, et qui confirme parfaitement la théorie précédente. Car le cuivre est plus électropositif que l'argent, et si les deux oxydes avaient la même composition atomique, c'est celui du cuivre qui devrait être le plus énergique comme base. L'expérience montrant le contraire, il faut bien admettre que la composition atomique est différente.

Le bichlorure de mercure en solution est complétement décomposé par l'oxyde d'argent. Il en est de même du nitrate, lorsqu'on le mêle avec un excès de cet oxyde. Une solution de sulfate de mercure donne à la température ordinaire un précipité jaune de sulfate de mercure basique, et bien que l'addition ultérieure d'oxyde d'argent sépare tout le mercure, le précipité renferme de l'acide sulfurique qui ne se sépare que par une longue digestion et une fréquente agitation. Le protochlorure de mercure est décomposé par l'oxyde d'argent humide; il se forme du chlorure d'argent et du protoxyde de mercure, le-

Digitized by Google

quel se décompose partiellement en bioxyde de mercure et mercure métallique. Une solution de protonitrate de mercure, traité par l'oxyde d'argent, précipite de même du protoxyde de mercure.

Le chlorure d'or et de potassium est décoloré par l'oxyde d'argent. La solution renferme de la potasse caustique : le précipité est formé de chlorure d'argent et d'oxyde d'or, mêlés à l'excès d'oxyde d'argent.

Action chimique de l'eau sur les sels solubles; par Gladstone.

Quand on fait dissoudre un sel soluble dans l'eau, on n'observe ordinairement aucun phénomène particulier en dehors de ceux qui tiennent au nouvel état d'agrégation de ce sel ou à son changement d'état. Ainsi la diminution de volume et l'abaissement de température, tels sont les deux phénomènes les plus généraux de la dissolution des sels.

On n'a pas remarqué jusqu'ici que cette dissolution donnât lieu à un changement de couleur, quoique ce changement existe dans un très-grand nombre de cas, ainsi que vient de le reconnaître tout récemment M. Gladstone.

Partant de ce principe que le pouvoir absorbant de l'eau à l'égard de la lumière est sensiblement nul, le chimiste anglais établit comme conséquence que la même quantité d'un sel soluble doit toujours absorber la même quantité de lumière, quelle que soit la proportion d'eau dans laquelle elle se trouve étendue. Si le fait se confirme par expérience, c'est que l'action de l'eau est purement physique, et que son effet se borne à désagréger les particules du sel. Si c'est le contraire qu'on observe, c'est qu'il y a eu action intime sur les éléments du sel, et par conséquent décomposition chimique plus ou moins profonde.

Pour connaître les résultats de l'expérience, M. Gladstone emploie des cylindres de verre incolores, ayant même diamètre et même longueur, formés à une de leurs extrémités par une lame de glace à faces bien parallèles, et ajustée assez exactement pour former une fermeture hermétique. C'est dans ces cylindres qu'il place les dissolutions à observer, d'abord à l'état de concentration, puis étendues de quantités variables d'eau distillée. La disposition de ces cylindres est telle que toute la lumière qui

Digitized by Google

traverse la solution concentrée ou étendue, n'arrive à l'œil placé au-dessus d'elle qu'après avoir traversé le fond du vase.

Chaque expérience est faite par comparaison : deux verres cylindriques sont placés parallèlement à côté l'un de l'autre : le premier renferme la solution qu'il s'agit d'étendre d'eau progressivement; le second renferme la même solution destinée à servir d'étalon normal.

Voici maintenant les résultats obtenus par M. Gladstone :

Un grand nombre de sels solubles absorbent la même quantité de lumière, qu'ils soient en solution concentrée ou étendue. Il semble donc que pour eux la dissolution se borne à une désagrégation sans action chimique. Les sels pour lesquels M. Gladstone a reconnu cette propriété sont les suivants.

Sulfate ferreux.
Nitrate ferrique.
Méconate ferrique.
Gallate ferrique.
Nitrate de nickel.
Nitrate de cobalt.
Perchlorure de chrome.
Sulfate de cobalt.
Acétate de chrome.
Chromate de chrome.
Nitrate d'urane.
Perchlorure d'urane.
Sulfate de cérium.
Trichlorure d'or
Tribromure d'or.
Chlorure platineux.
Chlorure platinique.
Chromate de potasse.
Ferrocyanure de potassium.
Ferricyanure de potassium.
Nitroprussiate de soude.
Sulfoindigotate d'ammoniaque.
Carboazotate de cuivre.
Pentasulfure de potassium.

D'autres sels, au contraire, sont influencés par l'addition de l'eau, au point d'absorber des quantités de lumière quelquefois très-différentes : voici le tableau des différences observées :

Sels.	Solution saturée.	Solution étendue.
Acétate ferrique.	Rouge.	Rouge plus foncé.
Tartrate ferrique.	Rouge.	Un peu plus pâle.
Perchlorure de fer.	Rouge orangé.	Jaune orange.
Citrate de fer.	Rouge.	Orange pâle.
Sulfocyanure de fer.	Rouge intense.	Orange.
Chlorure de nickel.	Vert jaunâtre.	Vert bleuâtre.
Iodure de nickel.	Vert foncé.	Vert bleu pâle.
Acétate de cobalt.	Rouge.	Pâle et moins pur.
Sulfocyanure de cobalt.	Pourpre intense.	Rouge pâle.
Chlorure cuivrique.	Vert.	Bleu.
Bromure cuivrique.	Vert.	Bleu.
Acétate cuivrique.	Bleu verdâtre.	Plus pâle, le bleu plus pur.
Permanganate de potasse.	Pourpre.	Plus pâle et plus rouge.
Acide chromique.	Rouge.	Orange.

Digitized by Google

On ne peut nier que ces changements soient réellement dus à l'action de l'eau, car il serait impossible de les obtenir en opérant la dissolution dans l'alcool ou dans tout autre liquide.

En examinant, à l'aide du prisme, les rayons de lumière que chaque sel absorbe dans les deux circonstances, M. Gladstone a reconnu les deux faits suivants :

1° Dans tous les cas, excepté pour l'acétate ferrique, le sel en solution étendue ne transmet pas seulement les rayons qu'il transmettait à l'état saturé, mais aussi quelques-uns de ceux qu'il absorbait dans cette condition.

2° Les solutions concentrées des chlorures, bromures et iodures de cuivre, de cobalt, de nickel, de fer et des métaux analogues ont un pouvoir absorbant qui ne représente pas seulement celui qui appartient aux bases respectives, mais qui participe encore de celui qui appartient au corps haloïde quand il est simplement dissous dans l'eau.

Si les solutions salines sont étendues, le pouvoir absorbant dû au corps haloïde disparaît, et l'image prismatique devient absolument la même que si la base était dissoute dans un acide incolore. La quantité d'eau qui amène ce résultat varie avec la température.

Ces phénomènes indiquent manifestement qu'il y a une différence d'arrangement entre les éléments de l'eau et du sel dissous; mais ils ne suffisent pas pour montrer en quoi consiste la différence.

Préparation du protoiodure de fer à la glycérine.

Depuis longtemps déjà, on emploie en France le protoiodure de fer à l'état de sirop, d'après une formule qui a été donnée par M. Dupasquier et modifiée par M. Boudet. La solution officinale qui sert à préparer ce sirop, s'obtient sans la moindre difficulté, et se conserve très-bien, grâce au sucre et à la gomme dont elle est chargée, pourvu qu'on ait la précaution de la tenir dans des flacons remplis et parfaitement fermés.

En Angleterre, on s'est occupé, dans ces derniers temps, de remplacer le sucre qui entre dans cette préparation par la glycérine.

Digitized by Google

Trois formules successives ont été publiées dans les trois derniers numéros du *Pharmaceutical Journal*. Voici la plus récente, donnée par MM. Th. et H. Smith :

Dans un flacon d'environ 100 grammes de capacité, introduisez 90 grammes de glycérine incolore et anhydre d'une densité de 1267. — Adaptez au bouchon un petit entonnoir de verre, de manière que l'extrémité inférieure de la douille plonge dans la glycérine, et mettez dans cet entonnoir un petit filtre d'environ 2 grammes.

D'autre part, dans un ballon de 30 grammes, introduisez 4 grammes de fil de fer bien décapé, 8 grammes d'eau distillée, et 6gr.66 d'iode. Agitez le tout jusqu'à épuisement d'action chimique, c'est-à-dire jusqu'à ce que la mousse qui se forme soit devenue complétement blanche, et versez la solution sur le filtre du flacon précédent. Lavez le ballon et le filtre avec dix gouttes d'eau distillée. Agitez enfin la solution et la glycérine, et l'opération est terminée.

On voit que cette préparation est l'analogue de la solution officinale de protoiodure de fer, et que la seule différence est que le sucre et la gomme s'y trouvent remplacés par la glycérine. Est-ce un avantage au point de vue de la conservation? S'il faut en croire M. Haselden (numéro d'avril), ce serait plutôt un inconvénient, et la préparation anglaise s'altérerait plus promptement que celle qui est depuis longtemps usitée en France. Suivant M. Willmott, au contraire (numéro de mai), la glycérine pure et anhydre aurait, à l'égard des iodures métalliques, une influence protectrice plus marquée que le sucre. Quant à MM. Th. et H. Smith (numéro de juin), ils ne disent rien à ce sujet.

Il faut donc attendre le résultat d'une plus longue expérience, avant de se prononcer sur la valeur comparée des deux préparations.

H. Buignet.

Digitized by Google

Extrait des Annales de Chimie et de Physique.

Mémoire sur la fermentation appelée lactique; par M. Pasteur.

Dans la première partie de ce travail, M. Pasteur s'est proposé d'établir que, de même qu'il existe un ferment alcoolique, la levûre de bière, que l'on trouve partout où il y a du sucre qui se dédouble en alcool et en acide carbonique, de même il y a un ferment particulier, une levûre lactique, toujours présente quand le sucre devient acide lactique, et que si toute matière plastique azotée peut transformer le sucre en cet acide, c'est qu'elle est pour le développement de ce ferment un aliment convenable.

Dans certains cas de fermentation lactique, on observe audessus du dépôt de la craie et de la matière azotée des taches d'une substance grise formant quelquefois zone à la surface du dépôt. C'est cette matière qui constitue le véritable ferment lactique.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, M. Pasteur extrait la partie soluble de la levûre de bière en la maintenant quelque temps à la température de l'eau bouillante, avec 15 à 20 fois son poids d'eau. Dans la liqueur filtrée, il fait dissoudre 50 à 100 gram. de sucre par litre, y ajoute de la craie, et sème dessus une trace de la matière grise signalée plus haut, et extraite avec soin d'une bonne fermentation lactique.

Le mélange introduit dans un flacon est alors soumis à un courant d'acide carbonique pour chasser l'air du flacon auquel on adapte un tube recourbé plongeant dans l'eau.

Dès le lendemain une fermentation vive et régulière se manifeste, le liquide se trouble et la craie disparaît peu à peu; en même temps il se forme un dépôt qui augmente au fur et à mesure que la craie se dissout en se combinant avec les acides lactique et butyrique qui prennent naissance, tandis qu'il se dégage un mélange variable d'acide carbonique et de gaz hydrogène.

La décoction de levûre de bière ne remplit dans cette expé-

Digitized by Google

rience d'autre fonction que celle d'un aliment pour la substance organisée qui se produit; aussi peut-elle être remplacée par la décoction de toute autre matière plastique azotée, fraîche ou altérée, selon les cas, qui se prête au développement de cette substance.

Pris en masse, le ferment lactique ressemble tout à fait à de la levûre ordinaire égouttée et pressée; il est un peu visqueux et de couleur grise. Au microscope on observe qu'il est formé de petits globules ou d'articles très-courts, isolés ou réunis, et constituant des flocons irréguliers. Ces globules, beaucoup plus petits que ceux de la levûre de bière, sont agités vivement du mouvement brownien lorsqu'ils sont isolés. Lavé à grande eau par décantation puis délayé dans l'eau sucrée pure, le ferment lactique l'acidifie immédiatement et progressivement, mais avec une grande lenteur, parce que l'acidité gêne beaucoup son action sur le sucre: aussi, lorsqu'on fait intervenir la craie qui maintient la neutralité du milieu, la fermentation est notablement accélérée.

Si, d'ailleurs, le ferment rencontre dans la liqueur une substance albuminoïde propre à sa nourriture, il se développe, et l'on peut en recueillir des quantités qui n'ont d'autres limites que le poids du sucre employé et celui de la matière albuminoïde. Ce ferment peut être recueilli et conservé sans perdre son énergie, et il n'en faut qu'une très-petite quantité pour transformer un poids considérable de sucre. Son activité n'est affaiblie qu'autant qu'on le dessèche ou qu'on le fait bouillir avec de l'eau.

La fermentation lactique doit s'effectuer à l'abri de l'air pour ne pas être gênée par des végétations ou des infusoires étrangers. Lorsque le ferment lactique se développe seul pendant cette opération, elle marche avec une rapidité souvent plus grande que la fermentation alcoolique. Il existe une très-grande analogie entre ce ferment et la levûre de bière. Comme celle-ci, il prend naissance spontanément toutes les fois que les conditions sont favorables; d'autre part si dans un liquide sucré albumineux limpide on sème de la levûre de bière à la place du ferment lactique, c'est de la levûre de bière et une fermentation alcoolique qui se développent, bien que les conditions de l'opération restent

Digitized by Google

les mêmes. Les circonstances essentielles pour obtenir une fermentation régulière et unique sont la pureté du ferment, son homogénéité et son développement libre, à l'aide d'une nourriture très-bien appropriée à sa nature spéciale.

Un liquide sucré et albumineux auquel on n'ajoute aucun ferment, devient bientôt le siége de plusieurs fermentations parallèles, qui se produisent avec leurs ferments et des animalcules qui paraissent dévorer les petits globules de ces ferments, de même qu'un terrain auquel on n'a confié aucune semence, est envahi par des plantes et des insectes divers qui se nuisent mutuellement. Il faut considérer d'ailleurs que la neutralité, l'alcalinité, l'acidité et la composition des liqueurs fermentescibles favorisent plus ou moins le développement prédominant de tels ou tels ferments. Ainsi, par exemple, la fermentation alcoolique se manifeste dans l'eau de levûre limpide et sucrée, si l'on n'y ajoute pas de craie qui puisse la maintenir à l'état de neutralité, et alors même qu'on y aurait semé du ferment lactique. Que l'on rende au contraire le liquide neutre ou un peu alcalin, c'est le ferment lactique qui se montrera et se multipliera.

Il est très-difficile toutefois, d'obtenir une fermentation unique et parfaitement régulière; car, d'un côté, un liquide neutre est favorable à la fermentation alcoolique, mais il favorise en même temps la production de la levûre lactique et des animalcules, et, d'un autre côté, si un milieu alcalin convient à la fermentation lactique, il favorise aussi la naissance des infusoires qui entravent la fermentation. En recherchant les circonstances les plus favorables à la levûre lactique, M. Pasteur a reconnu que le jus d'oignon frais était le milieu albumineux qui, par l'huile essentielle qu'il contient, s'opposait le mieux au développement du ferment alcoolique et des infusoires.

En terminant cette première partie de son travail, M. Pasteur déclare par anticipation, et avant d'avoir fourni à l'appui de son opinion les preuves qu'il réserve pour une prochaine publication, que la fermentation est à son avis corrélative de la vie et de l'organisation de globules, et non pas de leur putréfaction, et que ses expériences démontreront bientôt qu'elle n'est pas un simple phénomène de contact, comme le pense M. Liebig.

Digitized by Google

Recherches sur la formation et la composition des émeraudes; par M. B. Levvy.

Les émeraudes, comme la plupart des pierres précieuses, n'ont été soumises jusqu'ici qu'à un petit nombre d'analyses dont quelques-unes sont assez anciennes. M. Levvy ayant eu occasion, pendant son séjour dans la Nouvelle-Grenade de visiter la mine d'émeraudes de Muso, a répété ces analyses par des procédés nouveaux, en y ajoutant celle de la gangue dans laquelle se trouvent les émeraudes.

Il résulte de ses recherches que l'émeraude renferme dans sa constitution une certaine quantité d'eau et une substance organique qui semble être un carbure d'hydrogène;

Qu'elle peut être représentée par :

Eau.	1,66
Matière organique. . . .	0,12
Matière minérale. . . .	98,22
	100,00

Que la matière minérale se compose en moyenne de traces de chrome et de :

Silice.	67,9
Alumine. . .	17,9
Glucine. . . .	12,4
Magnésie. . .	0,9
Soude.	0,7
	100,00

Qu'elle peut être représentée par
4 équivalents de silice.
1 équivalent d'alumine.
1 équivalent de glucine.
et par la formule :

$$Al^2 O^3\, 2Si O^3 + Gl^2 O^3\, 2Si O^3$$

Que la quantité d'oxygène des bases est à la quantité d'oxygène de la silice dans le rapport 1 : 2, et enfin que c'est dans la matière organique que renferment les émeraudes, que réside la cause de leur coloration verte.

Sur l'iodure d'acétyle; par M. Guthrie.

Pour préparer ce composé on traite un équivalent d'acide acétique anhydre par un peu plus d'un équivalent d'iode et autant de phosphore, que l'on ajoute peu à peu. On chauffe, et quand la réaction est achevée, on distille le liquide sur du phosphore sec; le produit passe en grande partie à 108°, on l'agite avec du mercure, on décante et on rectifie en recueillant à part ce qui passe à 108°. C'est un liquide transparent, coloré en brun, d'une odeur suffocante, d'une saveur acide et corrosive, d'une densité égale à 1,98. L'eau le décompose instantanément en acide iodhydrique et acétique.

Sa formule est $C^4 H^3 O^2, I$.

Recherches sur le cerveau; par M. Muller.

Dans ce premier mémoire sur la composition du cerveau, M. Muller annonce que le cerveau de l'homme contient :

1° Une petite quantité de créatine.

2° Que la créatine n'existe pas dans le cerveau du bœuf où elle est remplacée par la leucine ou un de ses homologues.

3° Que dans le cerveau de l'homme et dans celui du bœuf on rencontre beaucoup d'acide lactique et une petite quantité d'acides gras volatiles $C^n H^n O^4$.

4° Enfin que le cerveau du bœuf contient une petite quantité d'acide urique et une quantité notable d'inosite $C^{12} H^{12} O^{12}$.

F. Boudet.

Extrait du Procès-verbal

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 2 juin 1858.

Présidence de M. Chatin.

La séance est ouverte à deux heures.

M. le secrétaire général dépouille la correspondance.

La partie manuscrite comprend :

1° Une lettre de M. Stanislas Martin sur la nourriture de certaines chenilles à l'aide de la séve des arbres sur lesquels elles

Digitized by Google

se développent. M. Stan. Martin fait hommage à la Société d'un œgagropile retiré de la caillette d'un bœuf sauvage des forêts de la Plata. La correspondance imprimée comprend :

1° La Nacion (journal publié à Montevideo); 2° quatre numéros du El Restaurador farmaceutico et un numéro du Journal de pharmacie de Lisbonne (renvoyés à M. Robinet); 3° un numéro du Journal de pharmacie de Philadelphie (renvoyé à M. Hottot fils); 4° un numéro du Pharmaceutical Journal (renvoyé à M. Buignet); 5° un numéro du Journal d'Anvers (renvoyé à M. Dublanc); 6° un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; 7° un numéro du Journal des connaissances médicales; 8° un exemplaire du Traité de chimie appliquée aux arts, par M. Sobrero (renvoyé à M. Cap); 9° une brochure de M. le docteur O'Rorke, sur les plantes filamenteuses fournies par les tiliacées, les malvacées, les byttnériacées et autres familles voisines; 10° une brochure de M. Nicklès sur un moteur des convois des grands tunnels; 11° une autre brochure de M. Nicklès sur l'analyse de l'eau de Laxou (renvoyée à M. Lefort).

M. Bussy présente à la Société, au nom de M. Régimbaut, une note sur les propriétés de quelques oxacides ou acides minéraux comme agents puissants de décomposition ou plutôt de réduction. (Commissaires : MM. Bussy, Ducom et Baudrimont.)

M. Bussy donne l'analyse d'un mémoire présenté à l'Institut par M. Vayson sur un marais portatif pour les sangsues. Il pense, à ce sujet, qu'il serait utile que la Société de pharmacie s'occupât sérieusement de la question des sangsues, et il propose, à cet effet, la nomination d'une commission. M. Dublanc rappelle que M. Fermond s'est longuement occupé de ce sujet, dont il a résumé les connaissances éparses dans une brochure spéciale. M. Ducom, en appuyant la proposition de M. Bussy, exprime le désir que les observations faites et poursuivies depuis longtemps dans les hôpitaux civils et militaires, concernant l'élève et la conservation des sangsues, soient recueillies avec soin pour servir d'éléments à la commission d'examen. M. le président désigne pour composer cette commission MM. Bussy, Vée, Poggiale, Dublanc, Soubeiran, Ducom et Mayet.

M. Bussy résume ensuite le dernier travail que M. Dumas a présenté à l'Institut sur les équivalents des corps simples, et la

Digitized by Google

note de M. Chancel concernant l'action des hyposulfites sur les oxydes d'aluminium et de fer.

M. Guibourt lit une notice sur le *tréhala*, matière amylacée qui faisait partie de la collection de M. Della Sudda, à l'exposition universelle de 1855. Cette matière provient de la Perse, et quoiqu'elle fût tout à fait inconnue en France, on la trouve décrite dans la *Pharmacopée persane* de frère Ange, de Toulouse, publiée à Paris en 1681.

Le tréhala est une coque principalement composée d'amidon, de sucre et de gomme, assez semblable pour l'apparence à une praline blanche qui serait creuse et qui renfermerait l'insecte qui l'a construite, et auquel elle a servi de nid ou d'habitation. Cet insecte appartient à la famille des curculionides et au genre *larinus*; M. Guibourt propose de le nommer *larinus nidificans*. Il vit sur une plante synanthérée de la tribu des cynarées et du genre *échinops*. La larve de l'insecte ronge jusqu'au centre les rameaux de la plante pour se nourrir du sucre, de la gomme et de l'amidon qu'ils renferment; mais ce dernier produit étant d'une nature très-résistante et peu propre à être digéré, la plus grande partie est rejetée et sert à la construction du nid. Le sucre qui est cristallisable et de nature particulière a été l'objet de recherches suivies et encore non publiées de M. Marcellin Berthelot.

Le tréhala est composé approximativement de

Amidon.	66,54
Gomme peu soluble.	4,66
Sucre et principe amer. . . .	28,80
	100,00

Il faut déduire des nombres précédents une quantité de composés inorganiques représentée par 4,60 d'une cendre composée de 3,00 de sels solubles, 1,40 de sels insolubles, et 0,20 de sable siliceux.

M. Boudet fait connaître un travail de M. Mille concernant les applications de l'hydrotimétrie à l'examen des eaux à employer dans les machines à vapeur. Les eaux chargées de carbonates calcaires, et marquant jusqu'à 26° à l'hydrotimètre, descendent à 6° par l'addition de l'eau de chaux. M. Lefort dit avoir employé avec succès, pour l'examen des eaux et pour la

Digitized by Google

précipitation de leurs parties calcaires, une dissolution de silicate de potasse. M. Chatin dit que le carbonate de soude dont on se sert depuis longtemps, est d'un emploi commode et avantageux.

M. Boudet présente à la Société le premier volume de la Biographie universelle, de Poggendorff, afin que les savants qui s'y trouvent inscrits puissent vérifier si la liste de leurs travaux y est exactement relatée.

M. Robinet donne à la Société quelques renseignements sur les travaux de MM. Mille et Mohl, touchant l'emploi des vidanges comme engrais. Les parties liquides de ces matières ont pu être captées en grande partie dans le département de la Seine, et sont envoyées, à l'aide de tuyaux et de fortes pompes, sur les prairies, où ces essais ont parfaitement réussi.

M. Guibourt, sans nier l'utilité d'un pareil emploi, rappelle que dans les campagnes des environs de Lille cet usage est en pleine vigueur, et qu'il en résulte une odeur tellement insupportable qu'elle oblige les promeneurs à déserter de pareils endroits.

M. Boudet paraît douter que toutes les vidanges de Paris puissent être répandues sur les champs environnants; car, avant tout, il faut les désinfecter, après avoir mis les égouts en rapport avec des fosses étanches, où l'addition de l'eau de chaux saturerait les gaz infects et précipiterait le phosphate de chaux en fixant une grande partie des matières propres à agir comme engrais; mais cela ne se ferait qu'après un laps de temps considérable.

M. Grassi, tout en admettant comme bonne l'idée de MM. Mille et Mohl, leur reproche de ne pas avoir fait des expériences comparatives touchant l'arrosage des prairies avec le liquide des dépotoirs d'un côté, et avec l'eau pure de l'autre. De plus, M. Grassi insiste sur la difficulté des transports de ces engrais liquides, qui sont de suite abandonnés lorsqu'un droit, même des plus minimes, pèse sur eux.

Quant à l'emploi de l'eau de chaux pour fixer les parties utiles des vidanges liquides, comme cela a été pratiqué à Londres par Kinnely, et à Paris par M. Boudet, la grande difficulté, suivant M. Grassi, est de fixer et de recueillir de très-petites proportions de matières organiques dans des quantités de liquides extrême-

Digitized by Google

mentconsidérables. Et l'on comprend immédiatement que la chaux ne pouvant fixer l'urée, qui fait la partie importante de ces liquides, ne peut même fixer que l'acide carbonique et non l'ammoniaque provenant de cette urée décomposée. MM. Lefort, Dubail et Boudet ajoutent encore quelques mots à ce sujet.

La séance est levée à quatre heures.

CORRESPONDANCE.

Paris, 19 juin 1858.

Monsieur le rédacteur,

Dans un mémoire publié par M. Marchand dans le *Journal de pharmacie* (juin 1858), et relatif à la présence de l'iode dans les eaux atmosphériques, je trouve la mention de quelques expériences inédites que j'aurais faites sur les eaux du laboratoire du collége de France.

Sans prétendre intervenir dans la question agitée relativement à la présence de l'iode dans l'air ou dans les eaux, je crois nécessaire de faire quelques remarques touchant la mention qui précède. Cette mention a été faite sans mon aveu, et je ne puis en accepter la responsabilité. En effet, les expériences que j'ai commencées, quel qu'en soit le résultat définitif, ne sont point jusqu'ici en contradiction avec celles de M. de Luca, car les recherches de M. de Luca sur les eaux distillées, n'ont porté ni sur des eaux de même origine, ni sur des eaux recueillies dans les mêmes conditions.

D'après les renseignements que j'ai recueillis récemment, à l'époque où M. de Luca a fait ses expériences, les eaux du laboratoire étaient amenées d'Arcueil exclusivement ou à peu près; tandis qu'aujourd'hui les mêmes eaux viennent en grande partie de la Seine.

De plus, dans la préparation des eaux distillées destinées aux travaux du laboratoire, le premier dixième est constamment rejeté. Cette précaution a pour but l'élimination de l'ammoniaque et de l'acide carbonique; il est probable qu'elle écarte en même temps l'iode en presque totalité. Or M. de Luca, désirant surtout vérifier la pureté des eaux destinées à ses expé-

Digitized by Google

riences, a opéré sur l'eau distillée normale du laboratoire, c'est-à-dire sur les produits consécutifs de la distillation, à l'exclusion du premier dixième.

Ces détails ne sont peut-être pas inutiles pour montrer combien de telles recherches sont délicates, et comment les affirmations et les négations contraires peuvent cependant reposer sur des observations également réelles.

Veuillez, monsieur le rédacteur, agréer, etc. BERTHELOT.

A messieurs les rédacteurs du Journal de pharmacie et de chimie.

Je n'ai pas répondu à la lettre de M. O. Henry, publiée dans le numéro de mai de votre journal, bien que j'y sois attaqué à propos de mon rapport sur l'eau minérale de Neyrac, parce que je m'attendais à trouver dans le numéro suivant, le travail scientifique annoncé par ce chimiste. Mon attente ayant été déçue, je ne veux pas rester plus longtemps sans protester contre certains termes de cette lettre et sans mettre en garde vos lecteurs dont l'opinion pourrait s'égarer. Je fais donc à ce sujet toutes mes réserves et prends acte de mon droit à une réponse explicite, lorsque M. Henry aura communiqué les résultats de ses nouvelles recherches, chose par laquelle, il nous semble, il aurait dû commencer.

J'ai bien l'honneur de vous saluer.

J. LEFORT.

MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES CULTES.

Concours pour six places d'agrégés des Écoles supérieures de pharmacie (1).

Par arrêté de S. Exc. M. le ministre de l'instruction publique et des cultes, en date du 25 mai 1858, pris en exécution du

(1) Dans notre dernier numéro, nous avions déjà annoncé l'ouverture de ce concours, mais sans indiquer les conditions que devraient remplir les candidats.

Digitized by Google

statut du 19 août 1857, il sera ouvert à Paris, le 1er décembre 1858, un concours pour six places d'agrégés des Écoles supérieures de pharmacie de l'empire, à répartir ainsi qu'il suit :

École supérieure de pharmacie de Paris :

Section de physique, de chimie et de toxicologie. . . . Trois places.

École supérieure de pharmacie de Montpellier :

Section de physique, de chimie et de toxicologie. . . . . . Une place.
Section d'histoire naturelle médicale et de pharmacie. . . . Une place.

École supérieure de pharmacie de Strasbourg :

Section d'histoire naturelle médicale et de pharmacie. . . Une place.

Les conditions à remplir, pour être admis à concourir, sont d'être Français ou naturalisé Français, âgé de vingt-cinq ans accomplis et pourvu du diplôme de docteur ès sciences physiques ou naturelles et de celui de pharmacien de première classe.

Des dispenses d'âge peuvent être accordées par le ministre.

Les candidats se font inscrire, au secrétariat des diverses Académies où ils résident, deux mois au moins avant l'ouverture du concours. Ils indiquent, en s'inscrivant, l'école à laquelle ils désirent être attachés.

Ils doivent produire, pour la constatation de l'accomplissement des conditions ci-dessus mentionnées :

1° Une copie légalisée de leur acte de naissance ;

2° Leur diplôme de docteur ès sciences physiques ou naturelles, et celui de pharmacien de première classe.

A ces pièces ils devront joindre l'indication de leurs services et de leurs travaux, et un exemplaire de chacun des ouvrages ou mémoires qu'ils ont publiés.

Les registres d'inscription seront clos irrévocablement le 1er octobre 1858, à quatre heures de relevée.

Digitized by Google

Chronique.

— Nos lecteurs apprendront avec plaisir que notre digne collègue, M. Cap, a été nommé membre associé de l'Académie de médecine, dans la séance du 8 juin dernier. Voici comment les voix se sont réparties :

Sur 54 votants :

M. Cap a obtenu	35	suffrages.
M. Léon Dufour	14	*id.*
M. Girardin	5	*id.*

En conséquence, M. Cap a été proclamé Associé national de l'Académie de médecine.

— Un arrêté du ministre de l'instruction publique et des cultes, en date du 1er juin 1858, a fixé ainsi qu'il suit les trois sujets de thèses que les candidats aux places d'agrégés vacantes dans les écoles supérieures de pharmacie de l'empire, pourront traiter à leur choix, dans chaque section.

Section de Physique, de Chimie et de Toxicologie.

1° Mesure de la tension des vapeurs, particulièrement à l'égard des corps peu volatils, susceptibles d'être employés en médecine, ou d'agir sur l'économie, considérés aux températures voisines de la température ordinaire;

2° Des alcalis organiques volatils, naturels ou artificiels;

3° Empoisonnement par les gaz.

Section d'Histoire naturelle médicale et de pharmacie.

1° Des papavéracées;

2° Des baumes;

3° Des eaux minérales naturelles et artificielles.

— Quelques mutations ont eu lieu récemment parmi les pharmaciens des hôpitaux de Paris.

M. Roussel, pharmacien de Loursine, est allé à l'hôpital

Digitized by Google

Necker, où la place de pharmacien en chef a été nouvellement créée;

MM. Morin et Méhu, pharmaciens nommés au dernier concours, ont été attachés, le premier à l'hôpital de Loursine, en remplacement de M. Roussel; le second, à l'hôpital du Midi, en remplacement de M. Nouvlon, décédé.

— La Société des pharmaciens de Lyon et du Rhône a tenu sa séance semestrielle, le 8 mai dernier, sous la présidence de M. Mouchon.

Divers prix et mentions honorables ont été distribués dans cette séance aux élèves en pharmacie qui en avaient été jugés dignes par le syndicat de la société :

Prix de mérite : M. Badin (Joseph) de Champier, élève de M. Lacroix.

Mentions honorables spéciales : M. Girod (Adolphe) de Thônes, élève de M. Lambert; M. Maccary (Pierre) de Lyon, élève de M. Lachenay; M. Deschamps (Joseph) de Notre-Dame-des-Prés, élève de M. Arnol.

Mentions honorables : M. Grange (Benoit) de L'Aubépin, élève de M. Grange; M. Blanc (Pierre) de Lyon, élève de M. Mazoux; M. Sabouraut (Adolphe), élève de M. Borivent, à la Guillotière.

Revue Médicale.

HYGIÈNE PUBLIQUE. *Des revaccinations.* THÉRAPEUTIQUE. *Perchlorure de fer dans l'uréthrite*, M. BARUDEL; *dans le catarrhe et l'hémorrhagie de la vessie*, M. VIGLA.

Des revaccinations.

Quelques années après la découverte de Jenner, il y eut dans le nombre des malades emportés par la variole, une décroissance telle que l'on put regarder comme probable, dans un temps plus ou moins éloigné, l'extinction du fléau par le

Digitized by Google

secours de la vaccine. Quefallait-il pour cela? Que la conviction pénétrât dans quelques esprits amis du paradoxe et ennemis du progrès. Cet âge d'or de la vaccine ne fut pas de longue durée et l'on vit reparaître des épidémies de variole qui, bien inférieures aux précédentes par leurs effets désastreux, ne laissaient pas cependant que d'être alarmantes pour la santé publique. De plus, il fut bien constaté que la vaccine ne mettait pas infailliblement à l'abri des atteintes de la variole, et la confiance dans sa vertu préservative fut un moment ébranlée. Chose remarquable! ce ne fut pas dans la patrie de Jenner que la vaccine se propagea avec le plus de rapidité: l'inoculation y conserva un grand nombre de partisans, qui trouvèrent dans les faits que je viens d'énoncer, de nouveaux arguments à l'appui de leur doctrine.

Le vaccin était-il donc préservatif pour les uns, inefficace pour les autres? Y avait-il du bon et du mauvais vaccin? Devait-on rechercher dans les circonstances qui accompagnent son évolution, des caractères propres à distinguer le vaccin qui préserve, du vaccin qui ne préserve pas? Le vaccin avait-il dégénéré d'une manière absolue par sa transmission indéfinie de l'homme à l'homme, et devait-on s'attendre à lui voir perdre, dans un temps qui pouvait n'être pas éloigné, sa vertu prophylactique? Trouverait-on dans le *cow-pox* de la vache spontanément développé, le remède du mal, ou suffirait-il de retremper, en quelque sorte le vaccin, en l'inoculant de nouveau aux génisses? Toutes questions, et bien d'autres encore, qui agitèrent le public médical de 1830 à ces dernières années, qui furent soumises au corps savants par les gouvernements justement préoccupés de la solution de semblables problèmes, et dans lesquelles, comme cela arrive souvent, des esprits, distingués d'ailleurs, firent plus d'une fois fausse route.

Et cependant il s'agissait d'une question de faits, aujourd'hui parfaitement élucidée, et compromise un moment parce que, comme toujours, au lieu d'interroger les faits consciencieusement et sans idée préconçue, on avait mieux aimé donner libre cours à son imagination, ou se laisser dominer par des influences de coterie.

Le beau rôle dans cette histoire n'appartient pas à l'Angleterre

Digitized by Google

ni à la France; c'est surtout du nord de l'Europe et de l'Allemagne que nous est venu la lumière; et si, quoiqu'un peu tardivement, elle a enfin pénétré en France, il est juste de rappeler le nom de l'homme qui y a contribué plus que tout autre, de Dezeimeris, qui presque seul alors et presque contre tous, a traité ce sujet en 1838 avec une supériorité d'intelligence, une abondance d'érudition et une énergie de conviction qui lui font le plus grand honneur.

Mais revenons à l'enseignement des faits.

Les épidémies de variole qui se succédèrent, mirent bientôt hors de doute que la maladie frappait bon nombre de sujets chez lesquels la vaccine avait eu un développement régulier et laissé des cicatrices non suspectes; mais l'analyse et la statistique conduisirent à ces deux conclusions satisfaisantes :

1° Les individus vaccinés atteints de variole présentent une forme de maladie beaucoup moins grave que les individus non vaccinés, (forme à laquelle on a donné le nom de varioloïde), de sorte que la vaccine exerce encore dans ces cas une influence bienfaisante; ceux qui contractent la variole discrète, rarement mortelle, constituent déjà une exception; enfin le nombre de ceux qui sont atteints de variole confluente et qui en meurent est excessivement restreint, et de ces derniers on peut dire, avec raison, que l'exception confirme la règle.

2° Les individus vaccinés sont d'autant plus exposés à contracter la variole, qu'ils l'ont été depuis plus longtemps, de telle sorte que la vaccine préserve d'autant moins, d'une manière générale, qu'elle est plus ancienne.

Ces mêmes épidémies démontrèrent aussi ce que l'on savait déjà, que les individus atteints de variole une première fois, ne sont pas absolument à l'abri d'une seconde atteinte, quelquefois mortelle. La vaccine ne le cède donc en rien sous le rapport de sa faculté préservative à la variole elle-même, et dans une épidémie de Marseille, citée par Rochoux à l'Académie, lors de la discussion de 1838, on a constaté que les variolés avaient succombé à une nouvelle attaque, dans la proportion de un sur mille, tandis que celle des vaccinés morts de variole n'avait été que de un sur quinze cents.

Donc la seule conséquence à tirer de ces faits était celle déjà

Digitized by Google

présentée par Jenner, la possibilité de l'affaiblissement de la vertu préservatrice de la vaccine, en raison du temps écoulé depuis son inoculation. Le remède qui s'offrit tout naturellement à ce mal fut celui de la revaccination après un certain temps. On a donc revacciné en Danemark, en Suède, en Norwége, en Prusse, puis en Allemagne, en Angleterre, en France, et partout le résultat a été le même : l'expérience a démontré que la vaccine se comporte, à l'égard des individus vaccinés, exactement comme le fait la variole. Chez un certain nombre, et ce sont ordinairement ceux qui ont été vaccinés depuis plus longtemps, de nouvelles pustules se produisent, identiques à celles que l'on voit survenir à la suite d'une première vaccination, et susceptibles elles-mêmes de transmettre une vaccination régulière. Dans une série plus nombreuse que la précédente, la vaccine subit une modification (vaccinoïde) semblable à celle que nous avons signalée pour la variole (varioloïde) ; on a même admis pour chacune des deux maladies une forme encore plus bénigne que la précédente, et qui a reçu les noms de varicelle ou de vaccinelle. Mais le fait intéressant et prévu pour l'hygiène, c'est que, dans le cours d'une épidémie de variole, la vaccinoïde et la vaccinelle préservent aussi sûrement que la vaccine elle-même. Enfin, une troisième série d'individus vaccinés est formée par ceux qui ne reçoivent aucune influence d'une nouvelle vaccination, et qui, quand l'opération a été faite avec soin, de bras à bras, peuvent se considérer également comme exempts de tout danger.

Nous acceptons donc la conclusion suivante de Dézeimeris (Expérience, 1838, t. II, p. 3909):

« *L'expérience et la raison font une loi de prescrire la revac-*
» *cination et de s'attacher à la propager avec le même zèle que*
» *la vaccine.* »

Le principe de la nécessité des revaccinations étant admis, deux questions restent encore à résoudre, à savoir : le nombre des revaccinations que l'on devra pratiquer et l'âge ou les divers âges auxquels on devra le faire.

Il ne faut point perdre de vue que nous sommes ici dans le domaine de la vie, où il n'y a guère de loi absolue. Il faudra toujours faire la part de certaines conditions épidémiques. Néanmoins, nous croyons que l'on peut déjà reconnaître la néces-

Digitized by Google

sité de revacciner, au moins à vingt ans, les sujets vaccinés dans leur enfance, puisque les divers gouvernements d'Europe, édifiés sur ce sujet par le nombre de varioleux traités dans les hôpitaux militaires, ont été amenés à prescrire la revaccination dans l'armée. Sans aucun doute, les sujets vaccinés et affectés de variole, après vingt ans sont assez nombreux pour justifier cette pratique, dans le civil comme dans le militaire.

Maintenant est-il nécessaire de revacciner plus tôt, à dix ans, à quinze ans par exemple, et d'instituer pour les colléges ce qui a été fait pour les régiments. Les observations très-intéressantes de M. Remilly, de Versailles, tendraient à le démontrer, puisqu'amené, par la propagation de quelques cas de variole parmi les élèves et les employés du lycée de cette ville, à pratiquer la revaccination de 241 sujets âgés de moins de 20 ans, il a obtenu 63 vaccines vraies et 78 fausses. Il nous semble donc qu'en raison de l'innocuité de l'opération et de ses suites, il y aurait avantage à revacciner, dès l'âge de dix ans, surtout en temps d'épidémie.

Il appartient à l'expérience ultérieure et surtout à la statistique d'établir d'une manière générale, si l'opération devra être répétée et combien de fois. Tout est encore à faire sur cette question. Ce qu'on sait seulement, c'est qu'une seule vaccination suffit au plus grand nombre pour être préservé indéfiniment, mais que par contre un petit nombre est susceptible de reeevoir efficacement la vaccine un très-grand nombre de fois. Il me semble que provisoirement, on pourrait, sans grand inconvénient, soumettre les enfants à cette opération dès l'âge de dix ans, et la renouveler à la vingtième, à la trentième et la quarantième année de la vie.

Perchlorure de fer dans l'uréthrite aiguë; par M. Barudel, *médecin major à l'hôpital militaire de Lyon.*

La potion suivante est administrée par cuillerées à bouche, de deux en deux heures, dans la forme aiguë ou chronique de la maladie, et continuée pendant dix jours.

Pr. Eau distillée. . . . . 60 gram.
Perchlorure de fer à 30 degrés. . . . . . . 20 gouttes.
Sirop simple. . . . . 15 gram.
Mêlez.

Dans l'uréthrite aiguë, le malade fait trois fois par jour une injection avec la liqueur suivante :

Pr. Eau distillée. . . . . . 100 gram.
Iodure de plomb. . . . 10 —
Mêlez.

Dans l'uréthrite chronique les injections doivent être faites avec :

Perchlorure de fer à 30 degrés. . . . 25 gouttes.
Eau distillée. . . . . 100 gram.

Trois fois par jour.—On devra laisser séjourner l'injection au moins dix minutes dans le canal. —Tous les jours ou de deux jours l'un, suivant la sensibilité du canal. (*Extrait du Bulletin de thérapeutique*, 15 *mai* 1858.)

Perchlorure de fer dans le catarrhe et l'hémorrhagie de la vessie.

Je crois devoir rapprocher des résultats signalés par le confrère de Lyon, les bons effets que je viens d'obtenir moi-même dans un cas de catarrhe chronique très-intense de la vessie, dû à la présence permanente d'une sonde dans cet organe frappé de paralysie. Les injections d'eau froide, d'eau de goudron, l'usage intérieur de l'infusion de bourgeons de sapins, de la térébenthine, n'ont pu modifier la maladie, qui s'est compliquée d'hémorrhagies assez abondantes pour compromettre la vie du malade. Ces dernières avaient de plus l'inconvénient grave de rendre l'émission de l'urine parfois impossible, le sang coagulé bouchant les yeux de la sonde, et obligeant le chirurgien à des manœuvres difficiles et douloureuses. Le perchlorure de fer, indiqué par l'hémorrhagie, (1) m'a donné un résultat inespéré en faisant cesser complétement ce symptôme dès le second jour, et un peu plus tard en diminuant de plus des deux tiers la sécrétion purulente, à tel point, qu'en raison des effets obtenus depuis quinze jours, je ne désespère pas de voir céder l'état catarrhal. Voici la formule dont j'ai fait usage :

Pr. Eau distillée. . . . . 250 gram.
Sesquichlorure de fer. . . 12 —
Mêlez.

Faire prendre au malade deux fois par jour, un peu avant le

(1) Voir sur ce sujet le numéro de ce journal de janvier 1858.

Digitized by Google

repas, une cuillerée à café de la solution précédente; dans un verre d'eau sucrée.

On comprend que les accidents que peut produire la coagulation du sang dans la vessie, doivent rendre très-suspects l'emploi du perchlorure de fer en injections : mais celles-ci pourraient-elles trouver leur application dans le traitement du catarrhe non compliqué d'hémorrhagie? N'y aurait-il pas encore à craindre que la coagulation du pus ou du mucus devînt le noyau d'un calcul? Il est peut-être prudent, sous ce rapport, de s'en tenir à l'usage interne. VIGLA.

Revue des travaux de Chimie publiés à l'Étranger.

Falsification de l'essence d'amandes amères au moyen de la nitrobenzine; par M. MAISCH (1).— Dans le t. XXVIII, p. 486, du *Journal de pharmacie*, nous avons appelé l'attention sur la substitution frauduleuse ou la falsification dont l'essence d'amandes amères peut être l'objet de la part de la nitrobenzine qui partage l'odeur de cette essence, ainsi que quelques-unes de ses propriétés.

Or, il paraît qu'en Amérique ce genre de fraude s'exerce sur une assez grande échelle; aussi, un chimiste de Philadelphie, M. Maisch, a-t-il dû aviser au moyen propre à la mettre en évidence. Ce moyen est fondé sur l'action que la potasse exerce sur ces deux liquides : en présence d'une dissolution alcoolique de potasse l'essence d'amandes amères se transforme en acide benzoïque et partant, en benzoate de potasse; tandis que la nitrobenzine donne lieu à des cristaux jaunes d'azoxybenzide $C^{24}H^{10}AzO^{2}$, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool et l'éther.

Cela posé, voici comment on opère : on prend environ 1 gramme de l'essence suspecte que l'on fait dissoudre dans douze fois son volume d'alcool, on ajoute 75 centigrammes de potasse

---

(1) *Buchner's Repertor.*, t. VII, p. 125.

Digitized by Google

caustique fondue et on chauffe de manière à faire fondre la potasse et à volatiliser la majeure partie de l'alcool; cette condition peut être considérée comme remplie lorsque le volume du liquide a diminué d'un tiers environ. On laisse refroidir; si l'essence est irréprochable, elle brunit légèrement par ce traitement, ne cristallise pas et se dissout intégralement dans l'eau, toutefois, en restant un peu trouble; si au contraire elle contient de la nitrobenzine, elle donne lieu à un résidu cristallin, de couleur brune, insoluble dans l'eau.

Cet essai peut être accompli en quelques minutes et ne demande pas d'appareils.

Nous rappellerons que la nitrobenzine $C^{12}H^5AzO^4$, est aussi connue sous les noms d'*essence de mirbane* et *d'essence artificielle d'amandes amères.*

L'essence d'amandes amères est parfois aussi falsifiée avec de l'alcool; cette fraude peut se reconnaître par un moyen depuis longtemps pratiqué: l'action de l'acide azotique qui dissout simplement l'essence pure, tandis qu'il donne lieu à un dégagement de vapeurs nitreuses, pour peu qu'il y ait de l'alcool en présence.

Ajoutons que la nitrobenzine n'est pas modifiée par l'acide azotique. Le traitement par cet acide de l'essence suspecte ne dispense donc pas de l'essai au moyen de la potasse.

Sur l'ammoniaque contenue dans la fumée de tabac; par M. Vogel (1). — Pour doser l'ammoniaque qui se développe dans la combustion du tabac, M. Vogel fait passer la fumée dans une dissolution alcoolique d'acide tartrique où il se produit du tartrate acide, insoluble et facile à peser. Un de ses élèves, M. Misselbacher, a appliqué ce procédé à la question de savoir s'il existe un rapport entre la valeur commerciale du tabac et l'ammoniaque développée par sa combustion; il croit avoir reconnu qu'il existe, entre ces deux données, une relation inverse, c'est-à-dire qu'un tabac est d'autant *meilleur marché* que les produits de sa combustion sont plus riches en ammoniaque et réciproquement.

(1) *Buchner's Repertor.*, t. VII, p. 97.

Digitized by Google

Le même chimiste a reconnu qu'en général, les tabacs dont la fumée est la plus ammoniacale, sont aussi ceux qui laissent le plus de cendres.

Sur l'inosite; par M. Vohl (1). — L'inosite est un principe immédiat sucré que M. Scherer a découvert dans le liquide musculaire ; M. Muller l'a retrouvé dans le cerveau, et M. Cloetta dans le tissu pulmonaire (2). Sous le nom de *phaseomannite*, M. Vohl a décrit, il y a quelque temps, un principe sucré qu'il avait extrait des haricots verts, et dont il a depuis, reconnu l'identité avec l'inosite.

Pour obtenir cette matière sucrée, M. Vohl prépare, avec les haricots verts, un extrait aqueux qu'il réduit au bain-marie en consistance sirupeuse, et qu'il additionne d'alcool à 90 pour 100, jusqu'à ce qu'il se produise dans le sein du liquide un trouble permanent; au bout de quelques jours, il se dépose des croûtes cristallines d'inosite impure que l'on purifie par un traitement au noir animal et une nouvelle cristallisation.

L'inosite cristallise en tables rhomboïdales et en prismes de la forme du gypse. Ces cristaux s'effleurissent à l'air sec; leur densité est de 1,1154; ils exigent 6 parties d'eau pour entrer en dissolution.

L'inosite se sépare à l'état de croûtes cristallines anhydres lorsqu'on abandonne à la gelée sa dissolution aqueuse. Cette dernière est sans action sur la lumière polarisée; elle dissout abondamment le chlorure de sodium et celui de potassium sans former avec eux une combinaison saline définie; en présence d'une membrane en putréfaction, l'inosite se transforme en acide lactique et en acide butyrique.

L'acide nitrique affaibli le convertit en acide oxalique; l'acide fumant donne lieu à une substance nitrée, le *nitroïnosite*, qui cristallise en rhomboèdres; insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, il fait facilement explosion, et peut très-bien servir dans la confection des amorces fulminantes.

---

(1) *Annal. der Chem. et Pharm.*, t. CL, p. 50.

(2) *Journal de Pharmacie*, 1856, p. 359.

Digitized by Google

Le nitroïnosite peut être considéré comme de l'inosite $C^{12}H^{12}O^{12}$ dans lequel 6 équiv. d'eau ont été remplacés par 6 équiv. d'acide hypoazotique.

Combinaison de l'aldéhyde avec l'acide acétique anhydre; par M. Geuther (1). — L'éther acétique de l'alcool glycollique possède la composition d'une combinaison qui serait formée d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre, $2C^4H^3O^3 + C^4H^4O^2$. C'est avec ces deux substances que M. Geuther a cherché à préparer cet éther. Il les a emprisonnées dans un tube en verre, et les a exposées à une température de 180°; le produit était un liquide bouillant à 168°,8, et qui était, par conséquent, isomère du composé cherché. Ce liquide possède une odeur d'ail et ne paraît pas doué d'une grande stabilité. La potasse ou la baryte hydratées le décomposent en donnant lieu à un acétate et à de l'aldéhyde.

M. Geuther a obtenu de la même manière une combinaison formée d'acide acétique anhydre et d'essence d'amandes amères. Il n'a pu réussir à obtenir une combinaison d'acétone et d'acide acétique anhydre.

Des résultats obtenus on peut conclure à l'existence probable d'une série de composés isomères des glycols découverts par M. Wurtz.

Recherches de la picrotoxine; par M. Gunckel (2). — Une dissolution aqueuse ou alcoolique de picrotoxine ne cède rien à l'éther même en présence de la potasse; mais lorsqu'on fait intervenir un acide, le principe toxique entre en dissolution, et peut dès lors être facilement séparé, car la picrotoxine, comme on sait, n'est pas un alcaloïde, bien qu'elle se dissolve facilement dans les acides.

C'est sur ces faits, constatés par lui, que M. Gunckel a basé un procédé pour la recherche de cette substance dans les cas d'empoisonnement; la séparation, à ce qu'il paraît, est facile

---

(1) *Annal. der Chem. et Pharm.*, t. CVI, p. 249.
(2) *Archiv. der Pharmacie*, t. XCIV, p. 14.

Digitized by Google

même en présence d'autres alcaloïdes, ainsi que l'attestent des expériences faites par l'auteur sur de la picrotoxine ou sur le végétal qui la renferme, la coque du Levant, additionnée de strychnine.

Le véhicule employé était le lait 120 grammes, auquel on avait ajouté 2 centigrammes de picrotoxine et autant de strychnine. Après avoir évaporé jusqu'à consistance de pâte, on fit digérer le résidu avec de l'alcool et un peu d'acide tartrique; la caséine fut ainsi séparée, la strychnine et la picrotoxine entrèrent en dissolution; on chassa l'alcool par évaporation; on délaya le résidu dans un peu d'eau, on ajouta de l'éther, et l'on fit évaporer sur un verre de montre; il se sépara de la picrotoxine reconnaissable à sa cristallisation en barbe de plumes, à sa saveur amère et à sa propriété de réduire le tartrate cupropotassique. Quant au liquide acide que l'éther avait surnagé, il contenait la strychnine à l'état salin. On isola cette base en saturant avec un alcali, et en enlevant par l'éther la strychnine qui avait été déplacée.

Sur la gomme qui se produit pendant la fermentation lactique; par M. Brunning (1). — Parmi les produits qui accompagnent l'acide lactique préparé par voie de fermentation, on rencontre parfois de la mannite et une gomme de nature particulière, que M. Brunning a soumise à un examen analytique.

Séchée à 130°, cette gomme se trouve composée d'après la formule $C^{12} H^{10} O^{10}$; sa dissolution aqueuse fait dévier à droite le plan de la lumière polarisée; elle ne réduit pas la liqueur de Barreswill même à l'ébullition, et ne fournit pas d'acide mucique lorsqu'on l'oxyde par de l'acide azotique.

Ces caractères la différencient complétement de la dextrine et de l'arabine. Pour obtenir cette gomme à l'état pur, l'auteur traita par un peu d'acide sulfurique le liquide limpide provenant de la fermentation pour en éliminer la chaux; puis, il précipita par de l'alcool; après avoir fait dissoudre le précipité

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXIII, p. 183.

Digitized by Google

dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, il précipita de nouveau par de l'alcool et réitéra cette opération jusqu'à ce que la gomme, brûlée sur une lame de platine, ne laissât plus de résidu fixe.

Sur une combinaison double de bromure de potassium et de bromate de potasse; par M. Fritzsche (1). — En abandonnant à elle-même une dissolution formée de bromure de sodium et de bromate de soude, telle qu'elle se produit quand on met du brome en contact avec une dissolution de soude caustique, il se forme une cristallisation en aiguilles rhomboïdales obliques de la combinaison double, entremêlée de tétraèdres de bromate de soude. Les aiguilles sont le plus souvent très-déliées, et se prêtent difficilement à une détermination cristallographique; elles sont composées d'après la formule

$$2NaBr + 3NaO, BrO^5 + 6HO.$$

D'après l'auteur, le dosage de l'eau laisse à désirer.

Cette combinaison double se décompose au contact de l'eau et de l'alcool; le bromate de soude, moins soluble, se sépare. Aussi, pour la faire cristalliser une seconde fois de manière à prévenir toute décomposition, M. Fritzsche ne connaît d'autre moyen que de la faire redissoudre dans son eau mère.

---

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 186.

Digitized by Google

Notice sur le Tréhala,

Par M. Guibourt, professeur à l'École de Pharmacie.

Parmi les substances qui formaient la collection de matière médicale de M. Della Sudda, à l'exposition universelle de 1855, l'une de celles qui ont le plus fixé mon attention a été la matière nommée *tréhala* ou *trikala* qui était supposée venir de Trikala en Roumélie (1); mais suivant M. Bourlier, pharmacien aide-major, qui a profité de son séjour à Constantinople pour se livrer à l'étude des productions naturelles de l'Orient, le *tréhala* (seul nom véritable) ne provient pas de la Roumélie et serait originaire de Syrie. Il est aussi commun en Orient et d'un usage aussi répandu que le sont en France le salep et le tapioka : on s'étonne alors que cette substance alimentaire, remarquable à plus d'un titre, nous söit restée jusqu'ici complétement inconnue.

Le tréhala est une coque creuse évidemment maçonnée par un insecte. Il est de forme ronde ou ovale, du volume d'une grosse olive, plus ou moins, et présente du côté interne, une couche de matière blanche, compacte, à surface intérieure unie, quelquefois rougeâtre, assez semblable, pour l'aspect, à l'endocarpe d'une pistache. Cette couche compacte est couverte, du côté extérieur, de grains grossièrement agglomérés qui donnent au tréhala une surface tuberculeuse et le font ressembler à une praline blanche. Les plus petites coques qui sont aussi les plus arrondies, paraissent presque entièrement fermées ou n'offrent qu'une fente longitudinale; mais les plus grosses sont largement ouvertes par un bout et présentent alors quelque ressemblance avec la cupule tuberculeuse d'un gland. Ajoutons que ces capsules sont souvent fixées sur un rameau grêle d'une plante demi-ligneuse, ou entremêlées de débris d'une feuille très-cotonneuse appartenant à une carduacée; disons enfin que, bien que la

(1) Voir le Catalogue de cette Collection dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, année 1856, t. XXIV, p. 300, n° 145.

Digitized by Google

plupart des coques soient privées de l'insecte qui les a construites ou habitées, un certain nombre le renferment encore. Cet insecte est un coléoptère tétramère voisin des charançons, et qui appartient comme eux à la famille des curculionides ou des rhynchophores.

Le tréhala n'a jamais paru en France avant l'Exposition de 1855; mais on le trouve décrit sous le nom de *schakar el ma-ascher* dans la pharmacopée persanne de frère Ange, de Toulouse, que j'ai déjà citée dans mon mémoire sur le tabaschir. La description, quoique suivie de celle d'un arbre impossible et dans laquelle plusieurs végétaux sont confondus, est essez exacte dans ce qui regarde le produit lui-même, pour qu'il ne reste pas de doute sur son identité avec le tréhala. Voici la description donnée par le frère Ange :

« Le sucre *el aschar* dont traite Matthiole dans ses Commen- » taires, est une chose vulgaire et de vil prix en Perse ; mais le » médicament dont il est ici question ressemble à une dragée » qui serait formée sur un noyau de pistache. En effet, ce sucre, » qui est extérieurement tuberberculeux et aggloméré, adhère » à un noyau qui contient cependant, au lieu d'amande, un in- » secte noirâtre nommé en persan *c-hezoukek*, et qui y meurt. Cet » insecte et le noyau qui le contient se forment tous deux entre » les feuilles d'un arbuste très-curieux que j'ai vu souvent » sur les côtes voisines de Bender-Congo et de Bender-Abassi, » dans la région d'Hormuz, en Perse. Cet arbuste, pour la gran- » deur, la tige et les rameaux, ressemble aux *sampsucus* (1), » mais en diffère entièrement par ses feuilles, par son fruit et » par ses fleurs. Les feuilles sont d'un côté d'un vert foncé, et » de l'autre blanches et cotonneuses comme celles du *ver-* » *bascum*....... quelques-unes roulées en entonnoir, servent de » nid à une certaine mouche qui, peu à peu, se file un réseau et » qui, enfin, se changeant en ver, se prépare une coque solide » ou un sépulcre. Autour du noyau solide se forme et se con- » dense une matière agglomérée, douce, blanche comme la » neige, que les Arabes nomment *sacchar el aschaar* ou *sacchar*

(1) Probablement le *Teucrium marum*.

Digitized by Google

» *el ma-ascher*, et les Persans *schakar tigal*, ce qui veut dire » *sucre des nids* (1). »

Je ne suivrai pas le frère Ange dans ce qu'il rapporte du fruit de l'arbre qui ressemble à un estomac d'homme et qui s'ouvre pour donner naissance à une fleur bleue, d'un aspect admirable ni du suc de l'arbre, laiteux et caustique, qui tue à la dose de 3 dragmes; ni de l'opinion que cet arbre est le Rhododaphné, c'est-à-dire le laurier-rose. La seule chose réelle, suivant la détermination que M. le professeur Decaisne a bien voulu en faire, c'est que la plante qui porte le tréhala, appartient par ses feuilles, dont les débris se trouvent fixés aux coques, et par ses capitules dont j'ai pu lui remettre un fragment, au genre *echinops* de la tribu des Cynarées. Cette plante, ou une espèce très-voisine, encore inédite, se trouve dans l'herbier du Muséum d'histoire naturelle. Elle a été récoltée par Olivier entre Ispahan et Téhéran; elle ne porte aucune marque de la présence du tréhala. Quant à l'insecte, c'est, ainsi que je l'ai dit plus haut, un coléoptère de la famille des Rhynchophores, à laquelle appartient la calandre qui cause de si grands dommages dans les greniers à blé; mais bien différent de celle-ci qui, renfermée dans le grain de blé qu'elle dévore, n'en laisse à l'homme que le son, l'insecte du tréhala récolte des quantités considérables de matière amylacée dont il construit sa demeure et qu'il abandonne à l'homme après sa mort. Les entomologistes les plus habiles, à Paris, MM. H. Lucas et Chevrolat; à Londres, M. Saunders, comprennent cet insecte dans le genre *Larinus* dont plusieurs espèces sont déjà connues pour vivre sur des plantes synanthérées, ce qui leur a valu les noms de *larinus cynaræ*, *onopordinis*, *cardopatii*, *scolymi*, etc. Mais aucune des larves de ces espèces ne manifeste l'instinct d'extraire l'amidon de la plante pour en construire sa demeure (2). Cette circonstance suffit pour établir que le *larinus*

(1) *Pharmacopœa persica*, *Lutetiæ Parisiorum*, 1681, p. 361-363.

(2) J'ai longtemps hésité à croire qu'une aussi grande quantité d'amidon pût être tirée d'une plante à rameaux grêles et demi-ligneux; mais en examinant les fragments de rameaux qui accompagnent le tréhala, j'ai vu que presque tous, indépendamment de la perte probablement accidentelle de leur écorce cotonneuse, sont rongés d'un côté jusqu'au

Digitized by Google

du tréhala est une espèce nouvelle pour laquelle M. Chevrolat a proposé provisoirement le nom de *larinus subrugosus*. Je me permettrai de proposer celui de *larinus nidificans* (1) emprunté au premier des vers dans lesquels Virgile plaint les animaux de travailler pour l'utilité de l'homme bien plus que pour eux-mêmes :

Sic vos non vobis nidificatis aves.

Ce qui peut aussi s'appliquer à l'insecte qui produit le tréhala.

Je reviens au tréhala : quoique les Persans lui donnent le nom de *sucre des nids* et qu'il renferme en effet un sucre cristallisable très-remarquable par ses propriétés, néanmoins le tréhala est de nature principalement amylacée, ainsi que le montre un commencement d'analyse que j'en avais faite, avant que M. Marcellin Berthelot se fût chargé de l'examen du sucre, dont personne mieux que lui ne pouvait établir les propriétés.

Le tréhala mis en contact avec l'eau se ramollit, se gonfle et finit par se convertir en une bouillie épaisse et mucilagineuse. En ajoutant beaucoup d'eau, la liqueur surnageante est faiblement sucrée; le dépôt au lieu d'être pulvérulent et mobile comme une fécule pure, a toujours l'apparence d'une bouillie mucilagineuse. En examinant au microscope un peu de cette bouillie délayée dans l'eau et additionnée d'iode, on y trouve les parties suivantes :

1° Un nombre considérable de globules *très-petits*, sphériques, transparents, incolores, analogues à ceux qui constituent en partie les tubercules d'*orchis*.

2° Des amas de granules amylacés, de moyenne grandeur, opaques, colorés en bleu noir par l'iode, tenus réunis par un mucilage, sans aucun indice de cellule végétale.

---

centre, et qu'ils offrent à l'intérieur les restes d'une moelle blanche devenant d'un bleu noir par l'iode. La larve du *Larinus* entame donc les rameaux de l'*Echinops* pour se nourrir du sucre, de la gomme et de l'amidon qu'ils contiennent; mais la plus grande partie de celui-ci est dégorgée pour servir à la construction du nid.

(1) Avant de savoir que M. Chevrolat avait nommé l'insecte du trehala, ayant remarqué la disposition particulière des lignes ponctuées

Digitized by Google

3° D'autres granules amylacés, isolés, toujours opaques et comme composés eux-mêmes d'une matière grenue inégalement colorée en bleu par l'iode. Ces granules ont un diamètre égal à celui des gros grains d'amidon de blé; mais le bord en est rarement nettement circulaire, un peu ovale ou un peu elliptique; le plus souvent le bord est irrégulier et d'autres fois encore les granules sont déchirés en fragments irréguliers, toujours opaques et d'un bleu noirâtre (1).

J'ai pris quelques granules d'amidon du tréhala et je les ai fait bouillir dans une grande quantité d'eau distillée, pendant une demi-heure. Ils ont été peu altérés dans leur forme et se coloraient toujours en bleu noirâtre par l'iode.

---

qui décorent les élytres, j'avais pensé à proposer le nom de *Larinus lineo-punctatus* ou de *Larinus decies-punctatus*. Les élytres sont oblongues, de la même largeur que le corselet qu'elles ne dépassent pas; elles recouvrent exactement la partie postérieure de l'abdomen et sont chacune terminées par une pointe mousse un peu courbée vers la ligne médiane du corps. Chacune des élytres est marquée de dix lignes ponctuées qui partant du bord antérieur, suivent le contour de l'organe et se joignent en un circuit fermé avant d'arriver à l'extrémité; autrement dit, ce sont cinq lignes circulaires qui se doublent en parcourant les deux côtés de l'élytre, et comme cet organe est allongé, les lignes intérieures se rapprochant de plus en plus, finissent par ne plus laisser entre elles qu'un espace tout à fait linéaire. J'ai préféré cependant, aux noms dérivés de ces lignes ponctuées qui peuvent appartenir à d'autres espèces, un nom basé sur l'industrie instinctive de l'insecte.

(1) J'ai trouvé parmi ces granules : 1° Un œuf coloré en jaune, pourvu de deux enveloppes au moins, dont l'extérieur était en partie lacéré. Cet œuf avait la forme d'un citron allongé, terminé en mamelon à l'un des bouts.

2° Le squelette transparent d'un insecte, ou mieux d'un arachnide à 6 pattes trapues partant du centre de la face inférieure du corps, comme les pattes d'un jeune sarcopte. Chacune de ces pattes avait 4 articles et portait à l'extrémité une longue soie. Le corps était en forme de fuseau, terminé antérieurement par un rostre conique. Cet arachnide est probablement celui qui détruit le larinus mort dans sa coque; car il est rare qu'on l'y trouve entier. Dans nos collections, ce n'est plus un acaride qui attaque le tréhala, où il ne reste plus de matière animale à dévorer; c'est un anthrène dont le camphre nous débarrasse facilement.

Digitized by Google

Après deux heures d'une nouvelle ébullition, presque tous les granules étaient divisés par fragments très-irréguliers, toujours denses et se colorant en bleu foncé par l'iode.

L'amidon contenu dans la moelle de l'*echinops* est en tous points semblable à celui du tréhala et se comporte de même par une longue ébullition dans l'eau.

La fécule de pommes de terre que l'on traite de la même manière, se dissout et disparaît complétement; l'amidon de blé ne laisse qu'un flocon léger que l'iode colore faiblement d'une teinte violacée.

L'amidon de l'*echinops* et du tréhala diffère donc beaucoup de la fécule de pommes de terre et même de l'amidon de blé, qui sont formés de couches concentriques dont les intérieures sont facilement solubles dans l'eau bouillante et dont les plus extérieures, quoique plus résistantes, finissent cependant par disparaître entièrement ou presque entièrement.

Mais il est analogue aux amidons d'orge, de sagou des Moluques et surtout de gomme adragante, qui, plus ou moins, sont formés d'une matière très-dense qu'une longue ébullition dans l'eau ne peut pas complétement diviser et encore moins dissoudre.

Je me hasarde à établir une certaine relation entre la nature de l'amidon de l'*echinops* et la production du tréhala. Si cet amidon était facilement attaquable par l'eau ou, ce qui en est une conséquence presque nécessaire, s'il était facile à digérer, il est probable que le tréhala n'existerait pas. Mais cet amidon n'étant pas digéré par la larve du *larinus*, celle-ci doit ou ne pas l'avaler ou le rejeter par une sorte de dégorgement. De là a pu naître l'industrie d'en fabriquer un nid.

Je termine en faisant connaître approximativement les quantités d'amidon, de sucre et de gomme que contient le tréhala.

50 grammes de cette substance ont été traités à froid par la quantité nécessaire d'eau distillée : l'amidon lavé autant que possible et séché pesait 33,27.

La liqueur filtrée a été réduite à un petit volume et étendue de deux fois autant d'alcool à 88 centièmes. La gomme précipitée, lavée à l'alcool et séchée, pesait 2,33.

La liqueur alcoolique a été évaporée en consistance de sirop

Digitized by Google

épais : après plusieurs jours, elle avait formé des cristaux durs et transparents d'un sucre que M. Berthelot a bien voulu se charger d'examiner.

Le sirop surnageant possédait une amertume assez marquée : évaporé jusqu'à former une masse solide et transparente, il s'est transformé, plusieurs jours après, en une masse cristalline et demi-opaque, à la manière du sucre d'orge. Il est certain que cette masse était encore formée, en grande partie, de sucre cristallisé. Le tout réuni pesait 14,40.

Le tréhala est donc composé approximativement de :

Amidon.	66,54
Gomme peu soluble. . . .	4,66
Sucre et principe amer. .	28,80
	100,00

Il faut déduire des nombres précédents une quantité assez considérable de composés inorganiques représentés par 4gr,60 d'une cendre composée de :

Sels solubles . . .	3,0
Sels insolubles . .	1,4
Sable siliceux. . .	0,2
	4,6

Les sels solubles sont composés de carbonate, chlorure et sulfate alcalins en quantités approximativement égales, et d'une moindre quantité de phosphate.

La cendre insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique était formée de carbonate de chaux et d'une petite quantité de fer probablement phosphaté.

Combinaisons des éthers sulfhydrique, éthylique et méthylique avec le biiodure de mercure ;

Par M. A. Loir.

Dans un premier mémoire j'ai étudié les composés que les éthers sulfhydrique, éthylique et méthy que, donnent en se

Digitized by Google

combinant avec certains chlorures métalliques ; dans ce travail je me propose de faire connaître les combinaisons que ces mêmes éthers forment avec le biiodure de mercure.

Combinaison de l'éther sulfhydrique éthylique avec le biiodure de mercure (C^4H^5S, Hg, I).

Préparation. — L'éther sulfhydrique éthylique, comme je l'ai indiqué, mis en contact avec le bichlorure de mercure en dissolution, s'y combine pour donner naissance au composé C^4H^5S,Hg,Cl. La combinaison de l'éther sulfhydrique éthylique avec le biiodure de mercure, ne s'effectue pas directement, même en agissant à diverses températures, mais elle se réalise d'une manière directe par deux procédés dans lesquels les deux corps se forment par double combinaison et se combinent alors à l'état naissant.

Le premier procédé, celui qui permet d'obtenir le composé plus facilement pur, consiste à chauffer à 100° pendant quelques heures, dans un tube scellé à la lampe, un mélange d'alcool, d'éther iodhydrique et du composé C^4H^5S,HgCl. L'éther iodhydrique réagit sur le bichlorure de mercure de ce composé, comme il réagit sur le bichlorure de mercure pur en formant, ainsi que l'a montré M. Schlagdenhauffen, de l'éther chlorhydrique et du biiodure de mercure. Cet iodure se combine alors à l'éther sulfhydrique mis en liberté.

En opérant sur :

10gr. du composé C^4H^5S,HgCl.
12gr. d'éther iodhydrique éthylique.
20gr. d'alcool à 98°,

on voit dans le tube, après trois heures d'action, deux couches liquides peu colorées en jaune. Par refroidissement, la couche inférieure se solidifie, offrant l'apparence du soufre ; la couche supérieure laisse déposer au bout de quelques heures une masse jaune cristalline. L'excès de liquide étant séparé par décantation, on lave plusieurs fois par l'alcool bouillant en agitant. On pulvérise le corps solide jaune qui reste dans le tube. Après ces traitements, on le dessèche entre des feuilles de papier et au-dessus de l'acide sulfurique. Cette combinaison présente

Digitized by Google

comme nous le verrons, une grande stabilité qui répond à une affinité assez puissante de l'éther sulfhydrique.

Pour le biiodure de mercure, j'ai pensé que l'on pouvait l'obtenir par la réaction du sulfure de mercure sur l'éther iodhydrique. Dans ce second procédé, on chauffe quelques heures à 100°, dans un tube scellé, le bisulfure de mercure en poudre fine avec un mélange d'éther iodhydrique éthylique et d'alcool. A l'état de vermillon, la réaction se fait rapidement et donne naissance à une assez forte proportion de produit.

Après refroidissement et décantation du liquide excédant, on sépare à la main, du sulfure non attaqué, le composé jaune formé. On traite ce corps par l'alcool bouillant, puis on le dessèche. L'identité des propriétés de ce composé, avec celles du produit obtenu par le premier procédé, le dégagement d'éther sulfhydrique qu'il donne à une température inférieure à sa décomposition, indiquent bien que dans l'action de l'éther iodhydrique sur le sulfure de mercure, il y a eu double décomposition et combinaison des corps qui ont pris naissance.

Du reste, le sulfure de mercure n'est pas le seul sulfure qui réagisse de cette manière sur l'éther iodhydrique, les sulfures d'argent, de plomb, placés dans les mêmes circonstances, offrent, après quelques heures d'action, des aiguilles cristallines jaunâtres qui, desséchées, dégagent par la chaleur de l'éther sulfhydrique et donnent des iodures des métaux correspondants.

Si l'on considère l'éther sulfhydrique comme de l'éther ordinaire dont l'oxygène est remplacé par du soufre, on doit penser qu'il se formera dans l'action de l'éther iodhydrique sur l'oxyde de mercure, par suite d'une double décomposition, une combinaison d'éther ordinaire et d'iodure de mercure correspendant à celle que nous venons d'indiquer. Dans ce but, j'ai chauffé à 100° pendant quelques heures, dans un tube scellé, 20gr. d'oxyde de mercure (précipité *per se*) en poudre fine et 20gr. d'éther iodhydrique éthylique; après refroidissement, j'ai reconnu qu'il y avait eu production d'une forte proportion d'iodure de mercure et d'éther ordinaire. La masse solide contenue dans le tube, desséchée entre des papiers, dégageait, par l'action de la chaleur, même après trente-six heures, de l'éther

Digitized by Google

sulfurique. Si cette expérience, plusieurs fois vérifiée avec divers oxydes de mercure, n'établit pas que la combinaison d'éther simple et d'iodure de mercure se forme, elle prouve qu'il y a dans ces circonstances double décomposition.

Déjà M. Frankland avait montré qu'à 150° l'eau décompose l'éther iodhydrique, en donnant de l'éther simple et de l'acide iodhydrique.

Propriétés. — Le composé jaune, obtenu comme je l'ai indiqué, purifié par l'alcool bouillant et desséché sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, présente tout à fait l'aspect du soufre ; il ne répand pas sensiblement d'odeur ; frotté contre un corps dur, il ne change pas de couleur. Il est très-peu soluble dans l'alcool bouillant; par refroidissement, il se dépose de cette dissolution sous la forme de petites lames cristallines jaunes. Il ne se dissout qu'en petite quantité, même par la chaleur, dans l'éther, l'esprit de bois, le chloroforme.

L'iodure de potassium n'en prend aussi qu'une faible proportion à chaud ; en refroidissant, la liqueur donne des aiguilles prismatiques fines. Chauffé au bain d'huile, il fond à 110° environ; c'est alors un liquide jaune transparent, qui se solidifie assez lentement en cristaux jaunes aiguillés rayonnant autour de divers centres. A 150°, il se comporte de même et laisse seulement dégager une légère odeur d'éther sulfhydrique. A 180° le liquide est coloré en brun ; on sent fortement l'éther sulfhydrique. A une température supérieure à 180°, il se décompose en dégageant une odeur fétide, des vapeurs épaisses qui brûlent, à l'approche d'un corps enflammé, avec une flamme livide; il se volatilise de l'iodure de mercure, modification jaune qui, au bout de quelques heures, devient rouge.

L'acide nitrique l'attaque même à froid; la réaction n'est complète que par la chaleur; il se produit des vapeurs nitreuses, de l'iode se volatilise, le liquide contient du mercure, de l'acide iodique, pas d'acide sulfurique.

Composition. — Cette combinaison purifiée, comme je l'ai indiqué, avait été mise trente-six heures sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique avant de procéder aux analyses. Les résultats de l'analyse conduisent à la formule C^4H^5S, HgI.

Dosage du carbone. — La combustion a été opérée par le

Digitized by Google

chromate de plomb. Une petite quantité d'iode s'étant volatilisée à chaque opération dans le tube à ponce sulfurique, on ne peut répondre exactement de la quantité d'eau formée; elle était en petite proportion et donnait 2,5 d'hydrogène pour 100. Un tube contenant de l'oxyde puce et du borax séparait le tube à potasse du tube à ponce sulfurique.

1° Substance employée. . .	0gr.996.		
Acide carbonique. . . .	0gr.295.	Carbone p. 100	8,2.
2° Substance employée. . .	1gr.095.		
Acide carbonique. . . .	0gr.330.	Carbone p. 100	8,3.

Dosage du soufre. — Le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryte, en employant la méthode indiquée pour les substances volatiles sulfurées.

Substance employée. . .	1gr.350.		
Sulfate de baryte	0gr.635.	Soufre p. 100	6,4.

Dosage du mercure. — Le mercure a été dosé à l'état métallique.

1° Substance employée. . .	0gr.5475.		
Mercure obtenu.	0gr.195.	Mercure p. 100	35,7.
2° Substance employée. . .	0gr.782.		
Mercure obtenu.	0gr.279.	Mercure p. 100	35,8.

Dosage d'iode. — L'iode a été dosé à l'état d'iodure d'argent.

Substance employée. .	0gr.6257.		
Iodure d'argent. . . .	0gr.535.	Iode p. 100	47,9.

Composition en centièmes.

	Analyse.	Calcul.
Carbone.	8,25	8,8.
Soufre	6,40	5,9.
Hydrogène.	2,50	1,8.
Mercure.	35,75	36,7.
Iode	47,90	46,8.
	100,80	100,0.

Digitized by Google

Combinaison de l'éther sulfhydrique méthylique avec le biiodure de mercure (C^2H^3S, HgI).

On peut préparer ce composé par deux procédés identiques à ceux indiqués ci-dessus : 1° En chauffant à 100° dans un tube fermé le composé C^2H^3S, HgCl, dont j'ai parlé dans mon premier mémoire, avec un mélange d'alcool et d'éther iodhydrique, soit éthylique soit méthylique ; il se dépose dans le tube, après refroidissement, un corps jaunâtre qu'on lave plusieurs fois à l'alcool bouillant.

2° En soumettant à la chaleur de l'eau bouillante un mélange d'éther iodhydrique, méthylique et de sulfure de mercure en poudre fine; par refroidissement, des cristaux jaunes se forment. Après décantation, on les sépare du sulfure non attaqué, puis on les lave à l'alcool bouillant.

Propriétés. — A la température ordinaire, ce composé jaune cristallin, purifié et desséché sur l'acide sulfurique, ne répand pas sensiblement d'odeur; frotté, il ne change pas de nuance ; il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, même par la chaleur. Il fond à 87° et offre alors l'aspect d'un liquide jaune transparent. Il se solidifie et cristallise en aiguilles qui partent de divers centres. A 150° et même 145°, dégageant l'odeur d'éther sulfhydrique, il reste liquide, sans altération apparente, cristallisant par refroidissement. — A 165° il commence à s'altérer; à une température supérieure à 165°, il donne des vapeurs épaisses, fétides, combustibles; il se sublime de l'iodure de mercure jaune passant au rouge.

L'acide nitrique l'attaque même à froid, il se produit des vapeurs nitreuses et de l'iode.

Composition. — Ce corps répondant pour ses propriétés et son mode de formation au composé étudié ci-dessus, doit être représenté par la formule C^2H^3S, HgI. Les dosages du carbone et du mercure vérifient cette composition.

Dosage du carbone :

Poids de la substance . . .	0gr.977.		
Acide carbonique	0gr.149.	Carbone p. 100	4,1.
		Calcul	4,65.

Dosage du mercure :

Poids de la substance. . .	$0^{gr}.627$.		
Mercure.	$0^{gr}.235$.	Mercure p. 100	37,3.
		Calculé. . . .	38,7.

Les combinaisons des iodures métalliques de plomb, d'argent, de platine et d'éthers sulfhydriques, cristallisent facilement. Je n'ai pas encore assez complétement étudié ces composés pour indiquer leurs propriétés et leur composition.

Sur quelques réactions peu connues de l'acide borique et des borates ;

Par M. C. Tissier.

(SUITE ET FIN.)

Je vais maintenant citer deux expériences d'un autre ordre et qui viennent confirmer encore les résultats précédents.

IV. — Ayant eu occasion d'analyser un phosphate naturel fossile (coprolithes) des environs d'Ipswich, j'ai eu recours au procédé qui fait l'objet de ce mémoire, c'est-à-dire que la dissolution chlorhydrique (privée du fer et de l'alumine, comme je l'ai indiqué dans une note adressée l'année dernière à l'Académie) a été additionnée d'un excès d'acide borique, puis saturée par le borate de soude. Le précipité de phosphate de chaux pesait, après calcination, $0^{gr}.,261$. Pour contrôler sa composition, je l'ai dissous dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique, j'ai étendu la dissolution d'alcool et j'ai précipité la chaux par un excès d'acide sulfurique.

Le précipité de sulfate de chaux lavé séché, et calciné, pesait $0^{gr}.,677$, correspondant à $0^{gr}.,2787$ de chaux. Ce dernier nombre, retranché de $0^{gr}.,561$, donne $0^{gr}.,282$ pour l'acide phosphorique, ou en centièmes :

Acide phosphorique. . . .	50,26
Chaux.	49,74
	100,00

Digitized by Google

V.— D'un autre côté, voulant connaître quelle était l'action directe de l'acide borique sur le phosphate qui est précipité par l'ammoniaque en présence du chlorure de calcium, j'ai pris du phosphate de chaux bien pur obtenu en précipitant le phosphate d'ammoniaque par un excès d'ammoniaque et de chlorure de calcium. Ce phosphate de chaux, après avoir été bien lavé, a été calciné au rouge. Sa formule devait se rapprocher, autant que possible, de celle du phosphate tribasique.

J'ai traité 1 gramme de ce phosphate par une dissolution bouillante de 15 grammes d'acide borique; après une heure d'ébullition, le phosphate de chaux, recueilli sur un filtre, ne pesait plus que 0gr.,934 après la calcination au rouge. Il y avait donc eu 0gr.,066 de dissous par l'acide borique. Cette perte était bien due à la chaux, car la liqueur séparée du précipité se troublait notablement par l'oxalate d'ammoniaque, tandis qu'elle restait parfaitement limpide en la sursaturant par l'ammoniaque après avoir ajouté du chlorure de calcium.

Les 0gr.,934 de phosphate de chaux restant après l'action de l'acide borique doivent renfermer 0gr.,4616 d'acide phosphorique, qui donne en centièmes :

Acide phosphorique. . . .	49,42
Chaux.	50,58
	100,00

Les quelques expériences que je viens de rappeler sont suffisantes, je crois, pour fixer les idées sur le rôle que joue l'acide borique lorsqu'on le fait réagir sur les phosphates de chaux se rapprochant plus ou moins de la formule du phosphate tribasique. Je répondrai cependant d'avance à une objection qui, au premier abord, pourrait infirmer les résultats de ces expériences.

D'après M. Lassaigne, le phosphate de chaux jouirait d'une certaine solubilité dans des liqueurs tenant en dissolution une forte proportion, soit de chlorure de sodium, soit d'autres sels neutres. Or, dans mes expériences, je me sers, comme dissolvant, d'acide chlorhydrique que je sature plus tard au moyen du borate de soude; la proportion de chlorure de sodium qui se forme dans ces circonstances ne pourrait-elle pas dissoudre une

Digitized by Google

certaine quantité de phosphate de chaux? Pour vérifier ce fait, j'ai fait la dissolution suivante :

	gr.
Phosphate de chaux pur tribasique.	0,05 (1)
Acide chlorhydrique, quantité suffisante pour dissoudre le phosphate.	»
Acide borique.	5,00
Eau.	1/2 litre.
Sel marin brut.	50,00

La dissolution de phosphate de chaux dans l'acide chlorhydrique a été ajoutée à la dissolution filtrée du sel marin et de l'acide borique. Lorsque la liqueur a été à la température de l'ébullition, j'ai précipité le phosphate en saturant l'acide chlorhydrique par une dissolution de borax. Le précipité recueilli sur un filtre et bien lavé pesait, après calcination 0gr.,05. Il n'aurait dû peser que 0gr.,047, mais la différence 0gr.,003 est dans la limite des erreurs de manipulation.

Ainsi, il est bien incontestable qu'il n'y avait pas eu une trace de phosphate de chaux de dissoute dans ces circonstances; quoique la proportion de sel marin fût énorme relativement à celle du phosphate. Pour rendre cette expérience plus probable encore, j'ai opéré avec les mêmes quantités d'eau, de sel marin, d'acide borique et d'acide chlorhydrique, seulement je n'ai pas mis de phosphate de chaux; j'ai saturé de même par le borate de soude la liqueur portée à l'ébullition; mais cette fois il n'y a pas eu le moindre trouble dans la liqueur. Les 0gr.,05 obtenus précédemment étaient donc bien dus au phosphate de chaux.

Je terminerai ce sujet par l'exposé du procédé que j'emploie pour séparer et doser l'acide phosphorique en combinaison avec la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer (2), c'est-à-dire sous les formes où il se rencontre le plus souvent dans les terres et les engrais.

La matière à analyser est mise en digestion avec l'acide chlor-

(1) Contenant 0gr.,047 de phosphate sec.

(2) Je ne me préoccupe pas ici du phosphate de magnésie qui ne peut pas être considéré comme un phosphate insoluble dans l'eau; la présence de la magnésie ne gêne d'ailleurs en rien la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de chaux.

Digitized by Google

hydrique étendu pendant un temps suffisant pour dissoudre tous les phosphates; l'on étend l'eau, l'on ajoute à la liqueur un excès de cyanure jaune de potassium et de fer (1) (la quantité de ce réactif à employer est d'ailleurs en rapport avec la quantité d'alumine et d'oxyde de fer que renferme la substance soumise à l'analyse.) On fait bouillir quelques instants, puis on laisse reposer la liqueur pendant douze heures. Au bout de ce temps, on filtre à froid; cette filtration se fait très-vite. La liqueur filtrée doit être encore fortement acide; elle doit être incolore et limpide ou présenter seulement une coloration verdâtre insensible. On ajoute alors à cette liqueur une dissolution d'acide borique, on sature par le borate de soude puis on porte à l'ébullition pour que le précipité soit moins divisé. Il faut avoir soin de faire la saturation par le borate de soude à froid avant de chauffer la liqueur, sans cela l'acide chlorhydrique réagirait à chaud sur le cyanoferrure de potassium qui reste encore dans la liqueur et il se ferait de nouveau un précipité de cyanure de fer.

Au reste la liqueur contiendrait quelques traces de bleu de Prusse en suspension que les résultats n'en seraient pas moins bons, car il faut une si faible quantité de ce composé pour colorer une liqueur que le précipité est inappréciable à la balance.

Le phosphate de chaux précipité est bien lavé à l'eau bouillante, recueilli sur un filtre, séché et calciné; il a pour formule $8CaO\ 3PhO^5$ et contient 49,09 pour 100 d'acide phosphorique.

III. — *Action de l'acide borique en dissolution sur les sulfures métalliques.*

J'ai pensé devoir restreindre ces essais seulement aux sulfures susceptibles d'être dissous par les acides étendus, tels que les sulfures de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de zinc et de cadmium.

(1) Dans une note que j'ai présentée à l'Académie l'année dernière, j'ai dit que l'alumine était complétement précipitée au sein d'une liqueur acide par l'ébullition avec un excès de cyanure de potassium et de fer.

Digitized by Google

Le mode d'expérimentation que j'ai adopté est à peu près le même que pour les oxydes; il consiste à préparer une dissolution contenant : 1° le sel métallique aussi neutre que possible; 2° un excès d'acide borique suffisant pour empêcher toute précipitation dans le cas où le sulfure qui pourrait se précipiter serait susceptible de se redissoudre; 3° une quantité de borax suffisante pour neutraliser l'acide du sel mis en expérience.

La liqueur étant ainsi constituée, je la porte à l'ébullition et je la fais traverser par un courant rapide d'hydrogène sulfuré produit à l'aide du sulfure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique.

Protosulfure de manganèse.

	gr.
Chlorure de manganèse sec.	2,00
Borax.	5,00
Acide borique.	20,00
Eau environ.	300cc.

La liqueur bouillante a été soumise à un courant d'hydrogène sulfuré; *mais la présence de l'acide borique a empêché complétement la précipitation du manganèse.*

Protosulfure de fer.

	gr.
Sulfate de fer cristallisé.	2,08
Borax.	5,00
Acide borique.	20,00
Eau.	300cc.

J'ai eu soin de séparer par le filtre la petite quantité de sesquioxyde de fer provenant de l'altération à l'air du protosulfate. La liqueur bouillante traversée par l'hydrogène sulfuré a laissé précipiter le sulfure de fer malgré la présence de l'acide borique.

Protosulfure de cobalt.

	gr.
Dissolution de chlorure de cobalt équivalant à. .	0,50 d'oxyde.
Borax.	3,00
Acide borique.	15,00

L'hydrogène sulfuré a précipité complétement le cobalt.

Protosulfure de nickel. — Comme pour le cobalt, la présence de l'acide borique n'empêche pas la précipitation du sulfure.

Sulfure de zinc. — J'ai fait dissoudre dans l'acide nitrique 1gr.,00 d'hydrocarbonate de zinc; la liqueur étendue d'eau a été saturée par le carbonate de soude et la solution additionnée de:

	gr.
Borax.	5,00
Acide borique.	30,00

La liqueur bouillante, traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, donne un abondant précipité de sulfure de zinc.

Sulfure de cadmium. — J'ai dissous dans l'acide nitrique 0gr 50 de sulfure de cadmium; à la dissolution étendue et neutralisée par le carbonate de soude, j'ai ajouté:

	gr.
Borax.	3,00
Acide borique.	15,00

Puis la solution bouillante a été soumise à un courant d'hydrogène sulfuré qui a précipité le cadmium, nonobstant la présence de l'acide borique.

Résumé de l'action qu'exerce l'acide borique sur les oxydes et les sulfures.

D'après ce que j'ai dit dans la première partie de ce travail, on voit: 1° Que l'acide borique à l'état de dissolution bouillante est susceptible de dissoudre les protoxydes de calcium, de magnésium, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de zinc et de cadmium; 2° Qu'il ne peut dissoudre les protoxydes de cuivre, de plomb, d'étain, non plus que les sesquioxydes d'aluminium, de chrome et de fer, d'où je crois pouvoir conclure que l'acide borique peut dissoudre les protoxydes de tous les métaux qui décomposent l'eau en présence des acides et est sans action sur les protoxydes des autres métaux, ainsi que sur tous les oxydes supérieurs tels que sesquioxydes et bioxydes.

Quant aux sulfures métalliques insolubles, l'acide borique n'en dissout qu'un seul, le sulfure de manganèse. Je ne doute pas, d'après les essais que j'ai faits, que l'analyse ne puisse tirer un bon parti de cette réaction pour séparer le manganèse de tous les métaux, surtout du zinc, du nickel et du cobalt.

Digitized by Google

Rapport fait à l'Académie de Médecine, sur la formation de la matière glycogène dans l'économie animale,

par M. Poggiale.

Dans la séance du 23 mars 1857, M. Cl. Bernard a lu à l'Académie des sciences un mémoire sur le mécanisme physiologique de la formation du sucre dans le foie. Cette communication avait pour objet d'annoncer l'existence d'une substance particulière qu'il a désignée sous le nom de *matière glycogène*, qui se change facilement en sucre, en présence des ferments et qui serait formée par le foie à l'état physiologique.

D'après les expériences consignées dans ce mémoire, M. Cl. Bernard a admis « que le foie des chiens nourris exclusivement avec de la viande, possède la propriété spéciale et exclusive à tout autre organe du corps de créer une matière glycogène analogue à l'amidon végétal et pouvant, comme lui, se transformer ultérieurement en sucre, en passant par un état intermédiaire à celui de la dextrine. » Chez les herbivores, la matière glycogène se produirait également dans le foie, mais ce physiologiste ne met pas en doute qu'elle ne se forme aussi aux dépens des matières amylacées. Elle aurait par conséquent chez ces animaux une source permanente dans le foie, et une source intermittente dans les aliments amylacés.

La découverte de cette matière constitue sans contredit un des faits les plus importants de la physiologie animale; aussi fut-elle accueillie avec le plus vif intérêt par le monde savant.

Cependant les conclusions de M. Cl. Bernard ne furent pas acceptées par tout le monde. Le 25 mai 1857, M. Sanson, de Toulouse vous adressait un travail intitulé : *Mémoire sur la formation physiologique du sucre dans l'économie animale*, dans lequel il essayait de prouver qu'il existe dans le sang de la circulation abdominale, ainsi que dans le tissu des principaux organes de l'économie, une matière analogue à la dextrine, pouvant se convertir en glycose sous l'influence de la diastase. La dextrine du sang aurait sa source, chez les animaux herbi-

Digitized by Google

vores, dans l'action de la salive sur les principes amylacés des aliments et, chez les carnivores, dans la viande, dont ils se nourrissent, où elle se rencontre toute formée. Enfin, le foie ne sécréterait dans aucun cas ni sucre, ni matière glycogène.

Les expériences qui forment le sujet de ce premier mémoire ont été faites sur de grands herbivores et diffèrent, par conséquent, en cela, de celles de M. Cl. Bernard qui ont été pratiquées sur des chiens nourris avec de la viande.

M. Sanson a adressé, dans le courant de l'année 1857, à l'Académie des sciences et à l'Académie de médecine diverses notes dans lesquelles il rapporte de nouvelles expériences qui confirment les conclusions de son premier mémoire.

L'Académie nous a chargés, MM. Longet, Bouley et moi, d'examiner ces communications et de lui rendre compte des expériences relatives à la formation de la matière glycogène.

La production de la matière glycogène et du sucre dans l'économie animale est certainement une des questions les plus intéressantes et les plus délicates de la physiologie; aussi, depuis près d'un an, n'avons-nous rien épargné pour arriver à une conclusion définitive. Les ressources des Écoles d'Alfort et du Val-de-Grâce ont été mises à notre disposition; de nombreuses expériences ont été faites sur les animaux carnivores et sur de grands herbivores dans des conditions variées, et, sans avoir la prétention de fixer définitivement les lois de la glycogénie animale, nous espérons dévoiler certaines causes d'erreurs dues aux procédés employés, et donner à la glycogénie un caractère de simplicité que les expériences faites dans ces derniers temps lui ont enlevé. Nous exposerons tous les faits que nous avons observés, et nous espérons que l'Académie voudra bien approuver les conclusions que nous aurons l'honneur de lui présenter.

Quel est le procédé qu'il convient d'employer pour l'extraction de la matière glycogène?

Quelle est la nature de cette substance?

La trouve-t-on, chez les carnivores, dans d'autres organes que le foie?

D'où vient la matière glycogène qui existe constamment dans le foie?

Digitized by Google

Est-elle formé exclusivement par le foie; ou bien a-t-elle sa source dans les matières amylacées des aliments?

Existe-t-elle dans tous les organes des herbivores, et quelle est l'influence de l'alimentation sur la production de cette matière ?

Telles sont les questions importantes que nous avons essayé de résoudre dans ce travail.

Quel est le meilleur procédé pour l'extraction de la matière glycogène?

M. Cl. Bernard a indiqué dans son premier mémoire le procédé suivant pour l'extraction de la matière glycocène. On divise le tissu du foie en lanières très-minces, qu'on met aussitôt dans de l'eau bouillante, afin que la matière glycogène ne se change pas en sucre en présence de son ferment. Les morceaux de foie coagulés sont ensuite broyés dans un mortier, puis on les fait bouillir pendant une heure environ dans une quantité d'eau suffisante seulement pour baigner le tissu. Celui-ci est ensuite exprimé, et l'on jette sur un filtre le liquide qui passe avec une teinte opaline. Ce liquide est mêlé aussitôt avec quatre ou cinq fois son volume d'alcool absolu, et il se forme immédiatement un précipité abondant, floconneux, d'un blanc jaunâtre, qui est recueilli sur un filtre et lavé plusieurs fois à l'alcool. On a ainsi de la matière glycogène impure contenant des matières azotées. Sa dissolution aqueuse se colore par l'iode, ne réduit pas la liqueur cupro-potassique et ne fermente pas par la levûre de bière.

Pour la débarrasser des matières étrangères qu'elle retient, on la fait bouillir dans une dissolution très-concentrée de potasse caustique pendant une demi-heure; on y ajoute une petite quantité d'eau, et l'on filtre.

La dissolution est précipitée une seconde fois par l'addition de quatre ou cinq volumes d'alcool. Le dépôt recueilli sur un filtre est soumis à plusieurs lavages à l'alcool, afin d'enlever la potasse. Cependant, la matière, ainsi préparée, contenant encore du carbonate de potasse qui est insoluble dans l'alcool, il est indispensable de la dissoudre dans l'eau, de saturer le carbonate de potasse par l'acide acétique et de précipiter une troi-

Digitized by Google

sième fois par l'alcool. L'acétate de potasse reste dissous dans la liqueur, et la matière glycogène séparée par la filtration est alors parfaitement pure.

Tel est le procédé employé d'abord par M. Cl. Bernard ; nous avons tenu à le rappeler à l'Académie, parce qu'il a été le point de départ de plusieurs travaux publiés depuis, et, disons-le de suite, la cause de quelques erreurs. En effet, lorsqu'on fait réagir la potasse caustique bouillante sur les substances albuminoïdes, il se produit une petite quantité de matière qui se transforme en sucre en présence de l'acide sulfurique, et qui, après cette conversion, fermente et réduit la dissolution de tartrate de cuivre dans la potasse.

Le procédé de purification de la matière glycogène exigeant l'emploi de la potasse caustique dans le premier procédé de M. Cl. Bernard, on comprend les dissidences qu'on remarque dans les résultats obtenus par ce physiologiste et ceux qu'a publiés M. Sanson, et sur lesquels nous appellerons plus loin l'attention de l'Académie.

Il importe d'ajouter cependant qu'en faisant réagir la potasse caustique sur les matières albuminoïdes, il ne se forme qu'une petite quantité de matière glycogène ; quelquefois même on n'en obtient pas. A la température de l'ébullition, l'alcali caustique détruit la plus grande partie et quelquefois la totalité du produit qui se forme. Pour obtenir une proportion plus considérable de sucre, il faudrait opérer à l'abri de l'air et déterminer avec soin la quantité de potasse à employer et la durée de l'opération. Ce serait là un sujet d'étude très-intéressant.

M. Cl. Bernard, voulant éviter l'emploi des agents énergiques, a imaginé un moyen très-simple de séparer la matière glycogène. Il consiste à verser un grand excès d'acide acétique cristallisable dans une décoction très-concentrée et filtrée de l'organe (foie, muscles) que l'on veut examiner. Aussitôt il s'en sépare un précipité blanchâtre, qui est de la matière glycogène, les substances albuminoïdes étant solubles dans l'acide acétique. Lorsque les organes ne contiennent pas de matière glycogène, l'acide acétique ne donne lieu à aucun précipité appréciable. Cependant nous avons obtenu quelquefois, avec les décoctions de substances animales, un dépôt blanc qui ne renfermait au-

Digitized by Google

cune trace de matière glycogène. La substance blanche, qui se dépose dans l'acide acétique cristallisable, possède tous les caractères de la matière glycogène ; ainsi, mêlée avec la salive, elle se transforme immédiatement en sucre, et la liqueur transparente que l'on obtient possède la propriété de fermenter et de réduire les solutions de cuivre. Dans ce procédé, comme dans le précédent, il est indispensable d'obtenir les produits de la fermentation pour constater la présence de la matière glycogène.

Ce procédé présente des avantages incontestables ; il permet de reconnaître facilement et en quelques minutes si les différents tissus de l'organisme contiennent ou non de la matière glycogène. L'acide acétique ne détruit pas les substances albuminoïdes, et n'expose pas l'observateur à former lui-même le corps qu'il recherche. C'est ce procédé que nous avons suivi dans nos expériences définitives.

Quelle est la nature de la matière glycogène ?

La composition et les caractères de la matière glycogène permettent de la ranger dans le groupe des substances ternaires, telles que la cellulose, l'amidon et la dextrine. En effet, analysée par M. Eugène Pelouze, elle a fourni les nombres suivants :

Carbone.	39,8
Hydrogène.	6,1
Oxygène.	54,1
	100,0

correspondant à la formule :

$$C^{12}H^{12}O^{12}$$

Cette matière est neutre, blanche, pulvérulente, inodore, insipide, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. L'eau iodée mêlée avec une dissolution de matière glycogène y produit une coloration violette ou d'un rouge marron plus ou moins foncé. Le liquide se décolore à la température d'environ 80 degrés, et reprend, comme l'iodure d'amidon, sa teinte primitive lorsqu'on le laisse refroidir.

Cette matière ne réduit pas la liqueur cupro-potassique, et ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière ; mais si

Digitized by Google

on la fait bouillir avec les acides minéraux étendus d'eau, si on la met en contact avec la diastase et la salive, etc., elle se transforme en sucre et acquiert alors la propriété de fermenter et de réduire les sels de cuivre. La dissolution opaline devient transparente, n'est plus colorée par l'iode, et ne précipite plus par l'acide acétique cristallisable.

La matière glycogène se transforme en xyloïdine par l'action de l'acide azotique fumant. Comme la xyloïdine fournie par l'amidon, celle-ci est combustible et détone avec flamme quand on la chauffe à une température de 180 degrés.

La matière glycogène est-elle de l'amidon ou de la dextrine? L'ensemble de ses propriétés la place entre ces deux substances. Au reste, que ce soit de l'amidon ou de la dextrine, cette question nous semble offrir peu d'intérêt au point de vue physiologique. Il importe surtout de savoir si cette matière se transforme en sucre sous l'influence des acides et des ferments. Or, sur ce point, la science est entièrement fixée.

La matière glycogène existe-t-elle chez les carnivores dans d'autres organes que le foie?

On sait que les aliments de l'homme et des animaux se composent de matières organiques azotées et non azotées, de matières grasses et de substances minérales. L'observation et les recherches faites depuis vingt ans par les chimistes et les physiologistes démontrent que les aliments azotés conservent les organes, produisent la force, et servent au développement des animaux; que les matières grasses, sucrées et amylacées ne sont, au contraire, que des aliments respiratoires, dont le carbone et l'hydrogène en s'unissant à l'oxygène de l'air entretiennent la chaleur animale. Cependant cette théorie, qui est vraie dans sa généralité, et qui a rendu à la physiologie d'éclatants services, n'est pas rigoureusement exacte. Si les aliments féculents se transforment facilement en sucre, il est certain aussi que les aliments azotés peuvent, chez les animaux carnivores, fournir à leur tour ce principe. Les expériences de M. Cl. Bernard et celles que l'un de nous a faites, il y a trois ans, sur le lait de trois chiennes soumises au régime exclusif de la viande, pendant vingt et un jours, permettent d'affirmer que le sucre peut se former aux

Digitized by Google

dépens des matières azotées. L'organisme, à défaut de substances amylacées ou sucrées, décompose les principes albuminoïdes, et les transforme probablement en matière glycogène, en urée et en d'autres produits qui sont brûlés. Les chimistes ont obtenu, depuis quelques années, un assez grand nombre de dédoublements, qui nous permettent de comprendre la conversion des aliments azotés en substances ternaires. Les animaux, comme les végétaux, peuvent donc, dans des circonstances déterminées, créer des principes immédiats, et leur rôle ne consiste pas seulement à détruire ceux qui leur sont fournis par les végétaux.

Il résulte de ces considérations que, chez l'homme et chez les animaux, la matière glycogène, et par conséquent le sucre, sont fournis par l'alimentation ou se forment dans les organes.

Pour savoir donc si la formation de la matière glycogène a lieu dans le foie ou dans tous les organes, il faut expérimenter d'abord sur les carnivores, chez lesquels cette substance ne vient pas par l'alimentation. Pour cela, nous avons nourri des chiens exclusivement avec de la viande, et nous avons ensuite recherché la matière glycogène dans le tissu du foie et dans les autres organes de l'économie. Voici quelques-unes des expériences que nous avons faites au laboratoire du Val-de-Grâce.

Première expérience. — Un chien jeune et vigoureux a été nourri exclusivement avec de la viande cuite pendant douze jours; puis, après quelques heures d'abstinence d'aliments, il reçut un repas copieux de viande cuite. Il fut ensuite sacrifié en pleine digestion, et l'on rechercha la matière glycogène dans le foie et dans les muscles, suivant le deuxième procédé de M. Bernard.

Voici les expériences qui ont été exécutées :

1° On a lavé le foie en faisant passer un courant d'eau froide par la veine porte, on l'a coupé en petits morceaux, puis on a obtenu une décoction très-concentrée. On a eu ainsi un liquide blanchâtre qui ne contenait pas de sucre.

2° On a introduit dans deux tubes en verre des quantités égales de ce liquide. Dans l'un d'eux on a versé de la liqueur cupro-potassique, on a chauffé et l'on n'a pas observé de réduction. On a ajouté dans l'autre de la salive, on a chauffé légère-

Digitized by Google

ment; immédiatement la liqueur trouble est devenue claire et a réduit les sels de cuivre. Il importe de faire remarquer ici que la preuve de la présence du sucre ne peut être fournie que par la fermentation alcoolique, et que la réduction de la liqueur cupro-potassique ne doit être considérée que comme un indice.

Les phénomènes de réduction et de coloration produits par les matières organiques trompent souvent, et c'est pour n'avoir pas tenu compte de ce fait important qu'on a commis dans ces derniers temps des erreurs si graves.

Lorsque la liqueur à essayer contient des substances qui se comportent comme le glycose, telles que le sucre de lait, la dextrine, l'acide urique et un grand nombre d'autres matières organiques, la recherche du sucre par les sels de cuivre devient impossible dans ces conditions.

On ne doit pas oublier, quand on emploie le tartrate de cuivre et de potasse, que les matières albuminoïdes précipitent le bioxyde de cuivre et décolorent par conséquent la liqueur, que tous les corps réducteurs, comme l'acide sulfureux, l'acide arsénieux, les sulfites, les hyposulfites, l'aldéhyde, le chloroforme, etc., peuvent le réduire. Aussi M. Barreswil a-t-il cru devoir déclarer récemment que le réactif proposé par lui pour reconnaître et pour doser le sucre n'a pas une valeur absolue. C'est, dit-il, un réactif comme la plupart de ceux que nous employons dans nos laboratoires, qui, dans certains cas déterminés, suffisent pour caractériser une substance, et qui, dans d'autres, ne sont qu'un indice important ayant besoin de confirmation.

3° On a mis dans un tube 10 grammes de décoction de foie, on y a ajouté de la levûre de bière, on a élevé doucement la température, et bientôt un dégagement d'acide carbonique s'est manifesté. On a traité également 10 grammes de décoction, mais sans addition préalable de salive, et on n'a pas observé de fermentation.

4° L'eau iodée a communiqué à la décoction de foie une teinte d'un brun violacé. Vers 75 degrés la liqueur s'est décolorée, et, par un abaissement de température, elle a repris, comme l'iodure d'amidon, sa couleur primitive. La décoction

Digitized by Google

traitée d'abord par la salive ou par l'acide sulfurique étendu ne s'est pas colorée sous l'influence de l'eau iodée.

5° On a versé un grand excès d'acide acétique cristallisable dans la décoction de foie, et l'on a obtenu un dépôt blanc présentant tous les caractères de la matière glycogène. Une partie de cette même décoction a été mêlée avec de la salive, puis on a ajouté de l'acide acétique, qui n'a produit aucun précipité. La matière glycogène était, en effet, convertie en glycose.

6° On a soumis la chair musculaire, le poumon et la rate de ce chien aux mêmes opérations, et dans aucune d'elles on n'a pu reconnaître la présence de la matière glycogène. Point de fermentation, point de réduction, point de coloration par l'eau iodée, point de précipité sensible par l'acide acétique cristallisable.

Deuxième expérience. — Un autre chien a été nourri exclusivement avec de la viande pendant huit jours, puis on l'a sacrifié, et on a examiné le foie, le sang et la chair musculaire, en suivant le procédé recommandé primitivement par M. Cl. Bernard. On a remarqué que la matière glycogène brute du foie bien lavée s'est colorée par l'eau iodée. Après l'action de la salive et de l'acide sulfurique, elle a réduit la solution cupro-potassique et a fermenté avec la levûre de bière. Rien de semblable n'a été observé en opérant sur le sang et sur les muscles.

Ces expériences et d'autres, que nous ne croyons pas devoir rapporter ici, démontrent que, lorsqu'on opère sur des chiens nourris avec de la viande, les résultats sont d'une grande netteté, et que la matière glycogène ne se rencontre que dans le foie.

Cependant M. Sanson affirme dans son troisième mémoire sur la formation physiologique du sucre dans l'économie animale qu'il a trouvé, dans le sang d'un chien nourri de viande, une matière absolument identique avec la matière glycogène hépatique, par ses propriétés physiques et chimiques, c'est-à-dire pouvant se transformer en sucre fermentescible. M. Sanson ayant fait agir la potasse caustique sur les matières albuminoïdes, ce résultat n'a rien de surprenant; il est, au contraire, conforme à ceux que nous annonçons nous-mêmes dans ce rapport.

Suivant cet observateur, la viande des herbivores contient

Digitized by Google

les éléments nécessaires à la formation du sucre qui se produirait spontanément dans la trame des tissus par une action chimique directe.

L'un de nous avait déjà prouvé, dans un travail publié en 1855, que la viande ne fournit pas le sucre qu'on retrouve dans le sang. Ce fait est aujourd'hui admis par tout le monde. Nous avons recherché depuis la matière glycogène dans la viande de boucherie et nous déclarons que, dans une vingtaine d'expériences, nous ne l'avons trouvée qu'une seule fois.

Il résulte de nos expériences que la matière glycogène que l'on rencontre si abondamment dans le foie n'est pas fournie par les aliments chez les animaux carnivores. Dans l'état actuel de la science rien ne paraît mieux démontré.

La matière glycogène existe-t-elle dans tous les organes des herbivores, et quelle est l'influence de l'alimentation sur la production de cette substance?

Lorsqu'on opère sur les animaux nourris exclusivement de viande, l'observation démontre que la matière glycogène n'existe que dans le foie, et il n'y a absolument aucune équivoque dans les résultats de l'expérience. Il n'en est pas de même des animaux herbivores qui reçoivent tous une quantité plus ou moins considérable d'aliments sucrés et amylacés, qui sont une complication et qui rendent ainsi la solution du problème beaucoup plus difficile.

Dans le premier mémoire qu'il vous a adressé, M. Sanson déclare que les expériences qui font le sujet de ce travail ont été pratiquées sur de grands herbivores. Si en cela, dit-il, elles diffèrent de celles de M. Bernard, qui ont été faites sur des chiens nourris avec de la viande, cela ne peut en rien faire varier leur signification.

Dans une première expérience, M. Sanson a trouvé dans le tissu de la rate, du poumon et des reins traités suivant le premier procédé de M. Cl. Bernard, une substance absolument semblable à celle du foie. Elle était soluble dans l'eau, se colorait par l'eau iodée, se transformait en sucre, n'exerçait aucune action sur la liqueur cupro-potassique et fermentait par l'action successive de la diastase et de la levûre de bière.

Les résultats de cette expérience permettaient de supposer que

Digitized by Google

la matière glycogène était apportée dans les organes par le sang. Il était donc important de la rechercher dans ce liquide. A cet effet, M. Sanson a pratiqué une saignée à la jugulaire d'un cheval ; le sang recueilli a été immédiatement coagulé dans l'eau bouillante, puis traité par le procédé ordinaire. Cette nouvelle expérience a également fourni de la matière glycogène; il en a été de même du sang artériel et du sang de la veine porte. Il devenait donc à peu près certain, dit M. Sanson, que tous les tissus de l'économie devaient renfermer de cette matière, puisque le sang en contient. Mais, pour éclairer davantage encore cette question, cet observateur a soumis aux épreuves indiquées précédemment le tissu musculaire d'un cheval, et il a obtenu une substance blanche, tomenteuse, offrant tous les caractères de la matière glycogène. Ainsi, le tissu des muscles renfermait, comme celui de tous les autres organes, une matière qui se transforme en glycose par les acides et la diastase.

Il est donc permis d'en conclure, ajoute M. Sanson, que, dans les expériences faites sur des animaux nourris de viande, on a fourni à ces animaux une alimentation contenant une matière susceptible de se convertir en sucre.

Nous avons répété les expériences de M. Sanson, et nous nous empressons de reconnaître que la matière glycogène se rencontre quelquefois dans tous les organes des herbivores, et notamment du cheval. Nous avons constaté que, dans des circonstances déterminées, l'alimentation apporte dans l'économie animale de la matière amylacée modifiée, que l'on trouve alors facilement dans le sang et dans les muscles. Sur ce point, nous sommes entièrement d'accord avec M. Sanson; mais nous ne saurions admettre, comme lui, que la matière glycogène est toujours fournie par les aliments.

Avant d'exposer les expériences sur lesquelles repose notre opinion, il importe de faire remarquer que nous avons précipité la matière glycogène par l'acide acétique cristallisable, tandis que M. Sanson, on se le rappelle, a employé la potasse caustique.

C'est un fait important qu'il ne faut pas perdre de vue dans cette discussion. Mais, outre cette cause d'erreur, nous avons reconnu que la matière glycogène peut passer dans

Digitized by Google

tous les organes si l'alimentation est riche en substances amylacées.

Ainsi, on a nourri un lapin avec des carottes et de la luzerne ; on l'a sacrifié au bout de quinze jours, et l'on a trouvé une quantité considérable de matière glycogène dans le foie, tandis qu'il a été impossible d'en reconnaître la moindre trace dans les autres organes. Cette expérience, que nous avons répétée plusieurs fois, établit d'une manière évidente que, chez les lapins nourris avec des aliments peu riches en amidon, la matière glycogène ne se rencontre que dans le foie.

Mais, si on remplace dans l'alimentation des lapins les carottes par des graines, de l'avoine, par exemple, on constate, au bout de quelques jours, dans le sang et dans les tissus, la présence d'une matière glycogène en quantité très-variable et toujours moindre que dans le foie. Dans deux expériences faites sur des lapins nourris avec de l'avoine, on n'a pu reconnaître que des traces de glycogène. Nous avons constaté également sur des chevaux nourris d'avoine à Alfort la présence du glycogène, non-seulement dans le foie, mais aussi dans les autres organes. Il serait intéressant d'examiner si, sous l'influence d'une alimentation moins riche en amidon, le glycogène se trouve également, chez les chevaux, dans tous les organes. D'un autre côté, nous avons reconnu que, chez les chevaux soumis pendant plusieurs jours à une abstinence complète, la matière glycogène diminue considérablement dans les muscles et se retrouve encore en proportion notable dans le foie.

Dans une dernière série d'expériences, nous avons recherché la matière glycogène dans la chair de bœuf, de cheval et de lapin nourris dans les conditions ordinaires, et nous n'avons jamais rencontré de matière glycogène dans le lapin. Nous ne l'avons trouvée qu'une seule fois dans la viande de boucherie, tandis qu'elle paraît exister toujours dans la chair musculaire des chevaux bien portants. Ces différences tiennent probablement à la nature de l'alimentation et ne prouvent pas que la formation de la matière glycogène s'accomplisse dans tous les tissus. Quelle que soit l'alimentation, quels que soient les animaux sur lesquels on opère, on rencontre constamment une grande quantité de cette substance dans le foie, tandis que sa

Digitized by Google

présence dans d'autres points de l'organisme est accidentelle et n'est due qu'à certaines conditions physiologiques que nous pouvons modifier le plus souvent.

Expériences faites par M. Sanson en présence de la commission.

Les expériences que nous venons de relater étaient terminées lorsque M. Sanson, qui est à Paris depuis peu de temps, nous a exprimé le désir de répéter quelques-unes de ses expériences en présence de la commission. Nous avons accueilli avec empressement cette proposition; quatre expériences ont été exécutées par ce chimiste au laboratoire du Val-de-Grâce, et voici les faits que la commission a soigneusement recueillis :

Première expérience. — On a pris, douze heures après l'abattage, 1 kilogramme de viande de bœuf; on l'a divisée en lanières très-minces qu'on a projetées aussitôt dans de l'eau bouillante, afin d'éviter la conversion de la matière glycogène en sucre. On a fait bouillir ensuite les morceaux de viande coagulés dans une petite quantité d'eau; on a exprimé, et enfin on a filtré le liquide obtenu. Ce liquide a été divisé en trois parties égales, et l'on a fait les essais suivants :

1° Une partie de la décoction a été mêlée avec un excès d'acide acétique cristallisable, et il ne s'est pas formé de précipité appréciable ;

2° On a ajouté, dans un tube en verre, à une partie de cette décoction de la salive ; on a chauffé légèrement pendant sept à huit minutes, puis on a introduit de la levûre de bière. Une expérience semblable a été faite, mais sans addition de salive, et l'on a obtenu dans les deux cas quelques légères bulles de gaz. Mais, dans une expérience comparative, on a produit sensiblement la même quantité de gaz avec de l'eau distillée et de la levûre de bière, ce qui démontre que, dans les deux expériences précédentes, le gaz était fourni par des traces de sucre ou d'amidon contenu dans la levûre employée.

Deuxième expérience. — On a opéré, comme précédemment, sur toute la chair musculaire d'un lapin nourri avec un mélange de carottes et de luzerne, et les résultats ont été absolument les mêmes.

Troisième expérience. — On a obtenu une décoction con-

Digitized by Google

centrée avec 750 grammes de viande de mouton deux heures après l'abattage. Le liquide, filtré et mêlé successivement avec de la salive et de la levûre de bière convenablement lavée, n'a pas fermenté. Une portion de ce liquide a été traitée par l'acide acétique cristallisable, et il s'est formé un dépôt blanc qui ne contenait pas de matière glycogène. En effet, il ne s'est pas transformé en sucre par la salive et il n'a pas fermenté par la levûre de bière. On a mis dans un tube témoin de l'eau distillée et de la levûre, et on n'a observé aucun dégagement de gaz. On a introduit dans un autre tube témoin de l'eau distillée, de la levûre et une très-petite quantité de glycose, et, au bout de quelques minutes, la levûre a provoqué une fermentation très-active.

Quatrième expérience. — On a répété tous les essais de la troisième expérience sur la chair musculaire d'un lapin, et les résultats n'ont pas varié.

Il résulte des expériences faites par M. Sanson lui-même que la viande de bœuf et de mouton, et la chair de lapin, ne contiennent pas normalement de matière glycogène.

Conclusions.

Les expériences que nous avons exposées sommairement dans ce rapport nous permettent de présenter à l'Académie les conclusions suivantes :

1° La séparation de la matière glycogène à l'aide de l'acide acétique cristallisable est préférable au procédé primitivement employé ;

2° Une décoction concentrée de foie, de chair musculaire, etc., mêlée avec de la salive et chauffée doucement, fermente, en présence de la levûre de bière, si elle contient de la matière glycogène. On doit s'assurer préalablement qu'elle ne renferme pas de sucre ;

3° Les propriétés de la matière glycogène semblent la placer entre l'amidon et la dextrine ;

4° Lorsqu'on agit sur des chiens nourris constamment avec de la viande, la matière glycogène ne se rencontre que dans le foie. Dans l'état actuel de la science et sans se prononcer sur la question de doctrine, on est donc obligé d'admettre que chez les



Digitized by Google

carnivores, cette substance se produit dans le foie et qu'elle ne se forme pas dans les tissus de l'économie ;

5° La matière glycogène se rencontre abondamment dans le foie des herbivores. On ne la trouve dans les autres organes de l'économie que lorsque ces animaux sont nourris avec des aliments riches en substances amylacées ;

6° Dans un très-grand nombre d'expériences, nous n'avons constaté qu'une fois la présence de la matière glycogène dans la viande de boucherie. Dans d'autres expériences, nous l'avons trouvée constamment dans la chair musculaire des chevaux bien portants; mais ce fait intéressant, qui est dû aux recherches de M. Sanson, ne prouve pas que la matière glycogène soit fournie par les aliments ;

7° Enfin, votre commission a l'honneur de vous proposer d'adresser des remercîments à M. Sanson et de déposer ses mémoires dans les archives de l'Académie.

Recherches sur la diffusion du fluor.

Par M. J. Nicklès, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

A l'occasion de recherches sur la composition de spaths et d'arragonites de diverses provenances, M. Jenzsch (1) annonce avoir remarqué que ces carbonates sont toujours associés à de petites proportions de fluorure de calcium. D'après ce chimiste, la présence de ce fluorure est, jusqu'à un certain point, rendue tangible par l'action qu'il exerce sur les angles soit du rhomboèdre de spath, soit du prisme d'arragonite, effet spécial produit par beaucoup de substances, et dont j'ai signalé des exemples dès 1848 (2).

Or, ces combinaisons calcaires se sont déposées sous l'influence de l'eau; si elles contiennent du fluor, le milieu dans lequel elles ont pris naissance devait en contenir, et comme ces dépôts se forment incessamment, *les eaux contenant du bicarbonate de chaux, doivent nécessairement renfermer un fluorure.*

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XCVI, p. 145.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, août 1848; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 404.

Digitized by Google

Telle est l'idée qui a inspiré les recherches dont l'exposé va suivre.

Le procédé adopté par M. Jenzsch est le procédé usité, fondé sur l'action corrosive exercée par l'acide fluorhydrique sur le verre; action dont le résultat n'est pas toujours visible de prime abord, mais que l'on peut rendre manifeste en exposant la lame de verre à l'humidité de l'haleine (1).

Après avoir vérifié les assertions de M. Jenzsch et confirmé ses résultats avec des fragments d'arragonite provenant des carrières des environs de Nancy et de petits rhomboèdres de spath d'Islande, d'origine anglaise, je procédai à la vérification de mon idée, en opérant avec les eaux de source que j'avais sous la main; c'étaient les eaux de Nancy et de ses environs, eaux riches en bicarbonate de chaux et laissant déposer de petits cristaux rhomboédriques de chaux carbonatée, lorsqu'elles ont été exposées à l'air et au soleil.

Le produit de l'évaporation de 20 litres de chacune de ces eaux de source fut introduit dans un creuset de platine et traité par le procédé classique; le résultat ne fut pas douteux, la réaction accusait la présence du fluor.

Ce qui m'arriva pour les eaux de source qui alimentent la ville de Nancy, m'arriva pour l'eau de la Meurthe, de la Moselle et de la Meuse; très-riches en bicarbonate de chaux, ces eaux paraissent contenir une notable proportion de fluor.

Mais, avant de généraliser, il y avait un doute à lever : les eaux mentionnées ci-dessus appartiennent essentiellement aux divers étages du terrain jurassique; cette circonstance influerait-elle sur leur constitution? Pour échapper à la crainte de ne pas avoir suffisamment étendu mes recherches, j'opérai successivement sur de l'eau :

De l'Ill } puisées à Rennes et évaporées par les
De la Villaine } soins de M. Malaguti.

De la Seine, prise à Paris et évaporée par les soins de M. Gélis.

De l'Ill (Bas-Rhin) } prises en amont de Strasbourg et évaporées
Du Rhin } par M. Schlagdenhauffen.

---

(1) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 679.

Digitized by Google

De la Loire, prise à Tours et évaporée par les soins de M. Brame.

De l'Aveyron, prise en amont de Rodez et évaporée par M. Blondeau.

De l'Isère, prise en amont de Grenoble et évaporée par M. Seguin.

De la Tamise, prise en amont de Londres et évaporée par M. W. Odling.

Tous ces résidus produisirent les effets caractéristiques du fluor; il en fut encore ainsi du résidu de l'évaporation de 20 ou 25 litres d'eau du Doubs, de la Saône, du Rhône, de la Dordogne, de la Garonne et de quelques affluents de ces rivières.

Il en était de même du produit d'évaporation d'un grand nombre d'eaux minérales, françaises et étrangères; seulement, il suffisait de 1 ou de 2 litres de ces dernières pour donner une gravure assez forte pour autoriser à conclure à la présence du fluor.

Des résultats si constants ne devaient pas surprendre : ils étaient obtenus au moyen d'un procédé préconisé et suivi par les chimistes les plus habiles; ils confirmaient d'ailleurs une idée théorique, et puisqu'on trouve un peu de chlore dans toutes les eaux potables, pourquoi n'y trouverait-on pas des traces de fluor? D'ailleurs, l'acide sulfurique que j'avais employé ne pouvait être soupçonné, je l'avais essayé à blanc. Je ne pouvais davantage suspecter les vases ayant servi à l'évaporation, car ces vases étaient en métal : argent, cuivre ou platine.

Mais si les eaux naturelles contiennent des fluorures, il faut en conclure que le fluor fait partie de notre alimentation, et, dans ce cas, nous devons en trouver dans le sang, d autant plus qu'on en a déjà découvert dans les os et dans les dents. C'est, en effet, ce que j'ai constaté avec les produits de l'incinération de 500 grammes de sang de bœuf, ainsi que de 300 grammes de sang humain provenant d'une saignée faite à l'hôpital Saint-Charles, à Nancy.

Non-seulement ces matières contenaient du fluor, mais elles paraissaient en contenir dans une telle proportion, qu'elles devaient évidemment en puiser une partie à des sources étrangères. Dans la crainte qu'elles n'en aient reçu des creusets dans lesquels on a fait les incinérations, je soumis un exemplaire de ces derniers

Digitized by Google

à une opération; c'était un creuset de Paris. Le fluor y était en abondance... Je recommençai donc mes essais en incinérant, cette fois, dans des creusets de fer. Les résultats demeurèrent les mêmes, malgré cette précaution.

L'emploi de vases métalliques pour faire les évaporations et les incinérations, le concours d'un acide sulfurique purifié par distillation, me donnèrent donc, alors, toute sécurité au sujet de mes moyens d'investigation; si, tout en m'attachant à écarter les moindres causes d'erreur, je rencontre néanmoins d'assez fortes proportions de fluor dans le sang des carnivores et des herbivores, ce fluor doit avoir plus d'une origine. Aux fluorures introduits par les eaux potables dans le sang du carnivore ou de l'omnivore, il faut ajouter le fluor contenu dans la viande consommée par ceux-ci; mais, en admettant qu'il en soit ainsi, à quelle source les herbivores puiseront-ils leur excédant de fluor? Sans contredit, dans les aliments d'origine végétale.

Me voici donc conduit à examiner des matières alimentaires; inutile de dire que le fluor m'apparut dans les diverses substances azotées; j'en trouvai dans le vin, dans les pommes de terre, les topinambours, bref, dans toutes les substances nutritives. Dans la pensée que ce fait pourrait fournir un caractère distinctif entre ces substances et celles qui ne concourent pas à l'alimentation, j'examinai des plantes ou des organes végétaux de diverses provenances : toujours le même résultat; il en fut de même pour les substances minérales. Des centaines de lames de verre furent rongées par le soi-disant acide fluorhydrique que je mettais à nu au moyen du procédé classique, si bien que, frappé d'un résultat si constant et si uniforme, je fus conduit, ainsi que je l'ai dit dans une précédente note, non plus à rechercher des matières qui contiennent du fluor, mais à m'efforcer d'en trouver qui en fussent exemptes.

Ne pouvant y réussir, je ne devais plus hésiter, car il n'était pas possible d'admettre qu'il y a du fluor partout, excepté dans l'acide sulfurique; c'est donc sur cet acide que devait désormais se concentrer mon attention, c'est de lui que je devais apprendre ce qu'il faut penser et de mes résultats et du procédé à l'aide duquel je les ai obtenus.

Je ne ferai pas l'historique des nombreux essais que j'entrepris

Digitized by Google

à cet égard et qui m'occupèrent pendant plus de trois mois. Mais quand je fus parvenu à produire avec de l'eau distillée, des gravuressemblables à celles que j'avais obtenues, jusque-là, avec quelques grammes d'arragonite ou d'autres substances réputées fluorifères, je comprenais que le procédé pouvait être lui-même entaché d'une cause d'erreur et donner des résultats affirmatifs, même en l'absence de toute trace de fluor. Je me souvenais alors des observations publiées par Lavoisier et par M. Pelouze sur la grande altérabilité du verre en présence de l'eau, et si je n'y ai pas songé plus tôt, c'est qu'il me coûtait de suspecter un procédé pratiqué depuis quarante ans par tous les chimistes et par tous les minéralogistes, et recommandé par tous les traités d'analyse.

Ces observations remirent donc en question, non-seulement mes propres résultats, mais encore ceux obtenus par tous mes devanciers. Il ne s'agissait plus de savoir s'il y a du fluor dans les os et dans les dents, ainsi que l'avaient affirmé Morichini, Berthollet, Gay-Lussac et Berzélius, ni s'il y en avait dans le sang, comme je l'avais annoncé moi-même (1); avant de rien décider à cet égard, il y avait à trouver un procédé certain, donnant des résultats avec des substances fluorifères et n'en donnant pas avec celles qui sont exemptes de fluor.

Le principe fondamental de l'ancien procédé devait être conservé : l'action de l'acide fluorhydrique sur les substances siliceuses, mais la lame de verre, trop infidèle, était à rejeter définitivement; elle fut remplacée par une lame de cristal de roche, *inattaquable à tous les liquides et à toutes les vapeurs connues*, excepté toutefois l'acide fluorhydrique.

On pouvait espérer que tout serait dit par cette innovation, et, pendant quelque temps, je m'attendais à ce que la lame de quartz me ferait enfin connaître la vérité: cette lame, en effet, se gravait admirablement avec le gaz fluorhydrique, ou, à son défaut, avec la moindre trace d'un fluorure alcalin traité par l'acide sulfurique ou l'acide azotique; placée dans les conditions dans lesquelles avaient été préalablement placées les lames de

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLIII, p. 885; *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXX, p. 406.

Digitized by Google

verre, elle s'impressionnait moins bien, mais, à part son indifférence à l'égard des acides, elle se comportait, à l'intensité près, comme ces lames, et les résultats définitifs s'écartaient peu de cette pensée : « Il y a du fluor partout. »

A l'origine de mes recherches et en me servant de l'ancien procédé, j'ai trouvé du fluor dans 20 litres d'eau de la Meurthe.

En remplaçant le verre par le quarz, je reconnus que les résidus provenant de 20 litres de ces eaux étaient insuffisants pour produire, avec l'acide sulfurique, une gravure sensible; mais j'arrivai à un résultat en doublant la proportion de l'eau à examiner. Je dois ajouter que toutes les fois que j'opérai sur des matières pouvant contenir de la silice, j'avais soin d'éliminer cette substance par des procédés qui vont être décrits plus bas.

Ainsi donc, en me servant d'une lame de cristal de roche, je ne fis que reculer la difficulté, ce qu'on pouvait expliquer par l'innocuité parfaite de l'acide sulfurique à l'égard du quarz.

Quoi qu'il en soit, il me restait à opérer sur un sel non siliceux et qui fût véritablement exempt de fluor. Deux combinaisons salines furent préparées à cet effet : le carbonate de potasse et de chlorure de potassium; comme le fluorure de potassium est très-soluble dans l'eau, on a commencé par préparer du bicarbonate de potasse en faisant arriver dans une dissolution de carbonate neutre un courant de gaz carbonique qui avait préalablement passé par quatre flacons laveurs, dont le premier contenait une petite quantité de carbonate de soude en dissolution dans de l'eau. Le chlorure de potassium fut préparé avec les cristaux de ce bicarbonate, que l'on exposa en présence de l'eau, à un courant de chlore lavé à fond au moyen de quatre flacons de Woulf à moitié pleins d'eau. Le but de tous ces soins se conçoit sans peine : les flacons laveurs retenaient l'acide fluorhydrique très-avide d'eau, comme on le sait, et si, malgré toutes ces précautions, il s'était échappé une trace de cet acide, elle serait restée, à coup sûr, dans les eaux mères, à l'état de fluorure de potassium.

Certes, la pureté de ces deux combinaisons ne pouvait être l'objet du moindre doute, et cependant traitées par de l'acide sulfurique, avec les précautions convenables, elles donnèrent lieu à une légère corrosion de la lame de quartz, corrosion perceptible sous l'influence de l'humidité de l'haleine.

Digitized by Google

D'où venait cette corrosion? du sel employé? cela n'était pas probable; venait-elle de l'acide sulfurique? mais jusque-là je n'avais rien obtenu en n'opérant que sur de l'acide sulfurique. Une circonstance analogue s'est présentée, il y a une trentaine d'années, et un instant elle a failli faire revivre les discussions sur la nature du chlore. Avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique qu'il croyait pur, Mullen obtint un dégagement de chlore, faible à la vérité, mais incontestable; cette observation fut bientôt confirmée, mais M. Kane mit fin aux suppositions quelle faisait naître, en montrant que le chlore produit dans cette expérience, tirait son origine d'une petite quantité d'acide chlorhydrique que l'acide sulfurique avait retenu.

Puisque les divers traitements qu'on a fait subir à l'acide sulfurique, la concentration d'abord, puis la distillation, n'ont pas suffi pour le débarrasser de tout l'acide chlorhydrique, il était possible que le premier possédât pour l'acide fluorhydrique une affinité analogue; cette supposition avait d'ailleurs un fait pour elle, c'est que les susdits sels purs n'impressionnent aucunement la lame de quarz, lorsqu'on remplace l'acide sulfurique par l'acide azotique, qui déplace, comme lui, l'acide fluorhydrique de ses combinaisons.

En admettant que la corrosion produite par l'acide sulfurique était due à un peu d'acide fluorhydrique, tout s'explique à merveille : l'acide sulfurique a retenu ce dernier en vertu d'un effet de masse; il continuera à le retenir tant que cet état de choses ne sera pas troublé par une affinité nouvelle; mais dès que, par une neutralisation plus ou moins complète, on diminue la quantité d'acide sulfurique disponible, l'acide fluorhydrique, que rien ne retient plus, reprendra ses droits et se dégagera pour peu qu'il soit aidé par un peu de chaleur.

On a déjà vu que cette explication est justifiée par l'expérience.

On comprend maintenant que, dans les essais de M. Jenzsch, il ait suffi de quelques grammes de matière calcaire pour obtenir, sur la lame de verre, une gravure apparaissant facilement sous l'influence de l'haleine.

Cependant jusque-là, je n'avais pas encore réussi à constater directement la présence du fluor dans l'acide sulfurique, sans

Digitized by Google

doute, parce que je n'opérais pas à une température suffisante pour volatiliser de l'acide fluorhydrique; une circonstance spéciale me mit sur la voie d'un perfectionnement, qui, enfin, me tira d'embarras. Voici le fait:

En attaquant, par de l'acide sulfurique concentré, le chlorure de potassium pur dont il vient d'être question, je reconnus que la partie inférieure de la lame de quarz était rongée partout où elle était en communication directe avec l'air, tandis qu'elle était beaucoup moins corrodée à l'endroit qui recouvrait le creuset. La partie extérieure était assez visible et circonscrivait sur la lame un cercle dont le rayon était précisément le rayon de l'ouverture du creuset; rien, ou presque rien, ne pouvait être aperçu à l'intérieur de ce cercle, et c'était pourtant là la partie la plus exposée.

Frappé de ce fait, je refis mon expérience avec des résidus d'eau minérale de Plombières, résidus riches en chlorures et pouvant d'ailleurs contenir du fluor. Même résultat: les lignes inscrites dans le cercle tracé dans le creuset, étaient à peine entamées et ne devenaient visibles qu'avec le concours de l'haleine; les lignes extérieures étaient, au contraire, profondément rongées.

Pendant que l'opération était en train, on pouvait remarquer que la partie de la lame placée en dehors du creuset, était couverte d'une couche d'humidité, tandis que la partie intérieure était sèche.

Cette humidité provenait de l'air ambiant, elle avait été condensée par l'acide chlorhydrique sec qui s'était dégagé tout d'abord; la dissolution chlorhydrique a saisi l'acide fluorhydrique au passage, l'a fixé et lui a ainsi donné tout le loisir de corroder le verre, ce qu'il fait moins aisément lorsqu'il est gazeux et sec.

La preuve que les choses se passent ainsi que nous venons de le dire, c'est que, quand on a soin de tenir constamment un peu de vapeur d'eau condensée à la superficie de la couche de cire, la corrosion est à son maximum dans l'intérieur du cercle tracé par le creuset; à l'extérieur, il n'y a rien ou il n'y a que peu de chose.

Cette expérience fut très-instructive pour moi; elle m'apprit à ne jamais me servir d'acide sulfurique concentré, à moins de verser quelques gouttes d'eau dans le creuset, afin qu'il y ait

Digitized by Google

toujours assez d'humidité disponible pour former une légère rosée sur la couche de cire.

En même temps qu'il me mit à même de réussir partout où il y avait une substance fluorifère, ce perfectionnement m'indiqua le moyen de préparer de l'acide sulfurique, véritablement pur, ou tout au moins, exempt de fluoride hydrique. Le commerce n'a pu me fournir un acide sulfurique pareil, l'acide réputé pur des laboratoires doit toujours retenir un peu d'acide fluorhydrique, du moment que la matière première en contient : il en est ainsi de l'acide de Dieuze, de Framont, de Strasbourg, de Paris et d'un échantillon d'acide sulfurique pur du laboratoire de Braconnot(1).

Sûr désormais d'opérer avec des réactifs éprouvés, je pus songer à reprendre mes expériences sans avoir à craindre de *réussir toujours*. Les eaux minérales, les eaux potables, les cendres végétales, etc., furent remises sur le chantier, car j'avais hâte de soumettre mes résultats antérieurs à un contrôle définitif.

Tout changea du moment où j'eus employé de l'acide sulfurique exempt de fluor : là où auparavant la réaction caractéristique de l'acide fluorhydrique apparaissait si facilement, je ne voyais plus rien, même en décuplant la proportion de matière première, si bien que, tombant d'un extrême dans l'autre, on pouvait croire *qu'il n'y a de fluor nulle part*, quand, six mois auparavant les résultats obtenus avec l'ancienne méthode, autorisaient à dire : « Il y a du fluor partout. »

Voici un aperçu de quelques résultats obtenus dans ces nouvelles conditions, et mis en regard avec les résultats anciens, résultats qui eussent pu paraître décourageants si je m'étais arrêté à la pensée qu'ils couronnent un travail patiemment poursuivi pendant 18 mois.

Obtenu en 1856 *les réactions de FlH avec les résidus de :*		*Résultats négatifs obtenus en* 1857 *avec les résidus de :*	
20 litres	d'eau de Seine.	600 litres	d'eau de la Seine.
Id.	du Rhin.	200	du Rhin.
Id.	de l'Ill (Bas-Rhin).	Id.	de l'Ill.
Id.	de la Moselle.	Id.	de la Moselle.
Id.	de la Meurthe.	Id.	de la Meurthe.
Id.	de la Meuse.	Id.	de la Meuse.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XLIV, p. 680.

Digitized by Google

10gr. carapace de homard.	200gr. carapace de homard.
Id. coquilles d'huîtres.	Id. coquilles d'huîtres.
Id. cendres de chêne.	Id. cendres de chêne.
30gr. salive humaine.	60gr. salive humaine.
35gr. bile de bœuf.	90gr. bile de bœuf.

Nous allons voir maintenant dans quelles circonstances on peut arriver à des résultats positifs et dignes de foi.

I. *Procédé d'investigation.*

Le procédé usité pour reconnaître la présence du fluor dans une combinaison minérale exempte de silice, consiste, comme on le sait, à dégager ce métalloïde à l'état d'acide fluorhydrique et à le faire réagir sur une lame de verre ou un verre de montre enduit de cire sur laquelle on a tracé quelques caractères; l'expérience se fait dans un creuset en plomb ou en platine, avec la précaution de refroidir la lame ou le verre de montre, au moyen d'une couche d'eau, lorsque, par la réaction, il se dégage de la chaleur.

Si la substance à examiner ne contient que des traces de fluor et si l'on n'aperçoit à l'œil nu aucune corrosion sur la lame de verre qui a été exposée aux vapeurs acides, on a un moyen de rendre visibles les effets de la réaction en humectant légèrement, la lame avec un peu de vapeur d'eau ou, plus commodément avec l'haleine; les parties attaquées deviennent alors perceptibles et demeurent en cet état tant que dure la légère couche de vapeur condensée.

On a pu voir, par ce qui précède, que ce procédé pèche par deux points essentiels : l'impureté du réactif, acide sulfurique, et l'altérabilité trop grande de la lame de verre. On a vu aussi que j'évite ces deux causes d'erreur :

1° Au moyen de réactifs exempts de fluor;

2° En me servant d'une lame siliceuse inattaquable à tout autre réactif que l'acide fluorhydrique.

Voici, maintenant, comment il faut procéder lorsqu'on veut rechercher le fluor dans les circonstances indiquées ci-dessus.

On introduit la substance dans un creuset de platine suffisamment spacieux, on ajoute quelques gouttes d'eau et de l'acide sulfurique en petite quantité, afin d'éviter les projections qui se produisent facilement si la matière contient du chlore ou un

Digitized by Google

carbonate, puis on recouvre d'une plaque de quarz; cette plaque doit être préparée de la manière suivante : après l'avoir enduite de cire sur l'un de ses côtés, on trace sur elle, avec une plume ou une pointe de porc-épic, quelques figures géométriques, ou, en tout cas, des figures régulières, afin que si, plus tard, elles apparaissent, on n'ait pas à craindre que le hasard ait été pour quelque chose dans leur production.

Lorsque la lame de cristal de roche est appliquée sur le creuset, on a soin de bien la refroidir au moyen d'un morceau de glace ou d'une couche d'eau qu'il faut souvent renouveler. Quand l'effervescence s'est calmée, on ajoute de nouveau une petite quantité d'acide sulfurique et ainsi de suite jusqu'à ce que la matière soit submergée; en même temps, on veille à ce que la couche de cire de la lame de cristal soit tapissée d'une légère rosée provenant de l'humidité de la matière contenue dans le creuset; si cette rosée, qui est destinée à intercepter le gaz fluorhydrique, ne se produit pas, c'est un indice que la lame de quarz n'est pas assez refroidie, ou bien encore qu'il n'y a pas assez d'eau en présence. Dans le premier cas, on renouvelle l'eau de réfrigération, dans le second, on injecte dans le creuset, au moyen d'une pipette, quelques gouttes d'eau distillée.

Si le creuset est maintenu chaud à 80 ou 100° et que la lame de quarz est convènablement refroidie, une opération ne demande pas plus d'une demi-heure, et peut même être terminée au bout d'un quart d'heure. Dans ce cas, sans doute, il faut de la surveillance; si on n'en a pas le temps, l'opération sera un peu plus longue, mais elle ne réclamera que peu de soins; on installe le creuset sur un support au-dessous duquel se trouve une lampe à esprit-de-vin à mèche courte; lorsqu'il vient à se refroidir, on allume la lampe et on donne la température nécessaire, après quoi on éteint la flamme, pour allumer de nouveau lorsqu'on en a le temps.

Quand on juge que l'opération est terminée, on retire la lame, on fait fondre la couche de cire qui la recouvre, on essuie bien et on laisse refroidir; si, en la regardant par transparence, on n'aperçoit pas les figures préalablement tracées, on en ternit la surface en l'exposant à l'haleine. Pour peu qu'il y ait eu attaque, les figures qu'on avait tracées sur la couche de cire appa-

Digitized by Google

raîtront et persisteront tant que durera la rosée de vapeur produite par la condensation de l'haleine.

Dans ce cas, cependant, il est bon que la lame ne soit pas trop refroidie, car une couche d'humidité trop épaisse peut masquer les traits, lorsque la corrosion n'a pas été assez forte ; s'il en est ainsi, on fait bien de ne pas attendre que la lame soit complétement froide ; si alors on l'expose à l'haleine, la couche d'humidité est infiniment mince et ne persiste qu'un instant ; mais si peu qu'elle a duré, elle a existé assez de temps pour laisser apparaître les signes caractéristiques de l'action de l'acide fluorhydrique. Au reste, rien n'empêche de recommencer indéfiniment l'expérience.

Lorsqu'on s'est bien rendu maître du procédé, on peut, à son aide, reconnaître des quantités très-petites de fluor ; en suivant toutes les précautions indiquées ci-dessus, j'ai pu facilement constater la présence d'un quatre-vingt-seize-millionième de gramme de fluor.

Ce chiffre, cependant, est une limite, du moins, par rapport à ma vue, il a été obtenu avec une liqueur titrée, composée de la manière suivante :

FlK 0gr.01.
Eau distillée, 200 cent. cubes.

Un gramme de ce liquide renferme un cinq-cent-millième de gramme de fluorure de potassium correspondant à un seize-millionième de gramme de fluor.

Avec un centimètre cube de cette liqueur titrée et de l'acide sulfurique ou azotique, la lame de quarz n'accuse absolument rien. Rien encore n'apparaît avec 4 centimètres cubes, mais avec 6 centimètres cubes de liqueur normale correspondant à 0gr.000096 de fluor, on obtient une reproduction manifeste des figures gravées sur la couche de cire.

Ces sortes d'opération avec des liqueurs titrées me paraissent fournir un excellent moyen de se former la main ; par exemple, il sera bon de commencer avec 10 ou 12 centimètres cubes de liqueur normale, et d'aller ensuite en diminuant.

La gravure commence à devenir visible d'emblée à partir de 1 centigramme de fluorure de potassium.

Lorsque la matière à examiner contient de la silice, il faut

Digitized by Google

d'abord éliminer celle-ci, sinon, en présence de l'acide sulfurique et des fluorures, il se forme du gaz fluosilicique qui se dégage ; dans ce cas, on peut opérer comme l'a indiqué, dans le temps, M. Frésénius : mélanger la substance avec de la silice ou un silicate, introduire le mélange bien sec dans un ballon également desséché, ajouter de l'acide sulfurique monohydraté et diriger les produits gazeux dans de l'eau ammoniacale. Pour faciliter le dégagement, l'auteur détermine dans le sein du mélange une effervescence artificielle en ajoutant, dès le début de l'opération, quelques fragments de marbre.

Quand l'opération est terminée, le récipient contient de la silice libre, plus une dissolution de fluorhydrate et de carbonate d'ammoniaque; car, si le gaz fluosilicique se décompose en présence de l'eau, en silice gélatineuse et en acide fluosilicique, ce dernier se détruit à son tour en présence des alcalis, et donne naissance à du fluorure et de la silice ou du silicate. On évapore le liquide ammoniacal à une douce chaleur, on remplace, de temps à autre, l'ammoniaque qui s'est volatilisée, et quand l'évaporation est complète, on chauffe légèrement le résidu, afin de faire passer la silice dans sa modification insoluble; puis on reprend par de l'eau ammoniacale, on évapore de nouveau, et ainsi de suite; la silice, devenue insoluble, se sépare par filtration, et, dès lors, la liqueur peut être traitée de façon à obtenir la réaction caractéristique du fluor.

Ce procédé ne convient pas lorsqu'on a affaire à de petites quantités de fluorures, car il donne lieu à des pertes sensibles; en effet, ce n'est pas chose aisée que d'expulser les dernières portions de fluor; probablement parce qu'une partie du gaz fluosilicique se décompose en présence de l'eau provenant de l'acide sulfurique monohydraté, et se transforme en acide hydro-fluosilicique.

D'un autre côté, ce procédé consomme beaucoup d'acide sulfurique; or, si comme on l'a fait jusqu'à ce jour, on emploie de l'acide sulfurique contenant du fluor, il est clair qu'on ne manquera pas d'obtenir du gaz fluorhydrique en abondance, et, par suite, d'admettre la présence de fortes proportions de fluor, même là où il n'y en a pas du tout.

C'est ce qui est arrivé à M. Wilson, qui, parcourant les

Digitized by Google

phases que j'ai moi-même traversées sans rien savoir de lui, est arrivé à trouver du fluor à peu près partout, précisément en se servant de ce procédé là.

Voici maintenant le mien : comme l'acide chlorhydrique dissout les fluorures alcalins ou terreux sans les décomposer, j'attaque la matière par cet acide, je filtre, et je fais évaporer à siccité complète, puis je reprends par de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, et j'évapore de nouveau; la silice est devenue insoluble, elle reste sur le filtre, le liquide qui s'écoule est évaporé et le résidu, introduit dans un creuset de platine, est traité ainsi qu'il a été dit.

Dans la grande majorité des cas, lorsque, par exemple, il s'agit de sang, d'urine, d'eaux minérales ou potables, de cendres de dicotylédonées, ce procédé, assez fatigant à cause des vapeurs chlorhydriques auxquelles il donne lieu, peut être remplacé par le suivant, beaucoup plus expéditif, et qui repose sur l'insolubilité du fluorure de calcium dans l'eau. Après avoir fait dissoudre la matière dans l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque. Si, comme c'est presque toujours le cas, cette matière contient des sels de chaux, il se déposera du fluorure de calcium ; s'il n'y en a pas, on ajoute un peu de chlorure de calcium, d'acétate ou d'azotate de chaux ou, en général, un sel de chaux soluble et exempt de fluor.

Cependant, le fluorure de calcium formé se présente parfois en proportion trop restreinte pour pouvoir être saisi par le filtre; dans ce cas, on tâche de le faire précipiter de concert avec une autre combinaison, soit de l'oxyde ferrique, soit de l'alumine, du carbonate ou du phosphate de chaux, etc. Lors donc que le liquide, sursaturé d'ammoniaque, n'a pas donné lieu à un précipité bien sensible, j'ajoute un peu de carbonate d'ammoniaque, lequel, par le carbonate de chaux auquel il ne peut manquer de donner naissance, fournit un véhicule suffisant pour retenir le fluorure de calcium qui a pu se produire.

Il faut éviter de donner lieu à un excès de carbonate de chaux, afin que le précipité puisse trouver, facilement, place dans le creuset dont on dispose et dont la moitié au moins sera occupée par l'eau et l'acide nécessaires à la décomposition. D'ailleurs, les dimensions de ce creuset ne sont pas indifférentes,

Digitized by Google

car elles doivent être appropriées à celles de la lame de quarz. Cette dernière, en effet, doit *le couvrir* entièrement.

II. *Réactifs.*

Il va sans dire qu'avant d'employer les réactifs que nous venons d'indiquer, il est indispensable de les éprouver; il est tout aussi nécessaire que les vases destinés à servir dans ces recherches, soient bien propres et aient été lavés avec de l'acide chlorhydrique d'abord, puis avec de l'eau distillée. Ces précautions ne doivent pas être négligées, car il s'agit ici de la recherche de quantités très-petites de fluor; terrain sur lequel une erreur est bien vite commise. Nous verrons tout à l'heure comment on fait l'essai de l'acide sulfurique; voici, en deux mots, la manière de procéder pour s'assurer de la pureté des autres réactifs dont on peut avoir besoin.

Ces réactifs sont l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, le chlorure de calcium, l'acétate ou encore l'azotate de chaux, au choix de l'opérateur. On prend une notable proportion du sel de chaux, beaucoup plus qu'il n'en faut à l'ordinaire pour une expérience dans laquelle ce sel entre comme auxiliaire. Après l'avoir fait dissoudre dans de l'eau distillée, on y ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique et d'acide acétique; on neutralise par de l'ammoniaque, et on précipite partiellement par du carbonate d'ammoniaque; le précipité est recueilli sur un filtre, on lave, on laisse égoutter et on introduit dans le creuset sans attendre que ce précipité soit complétement sec; on procède ensuite comme il a été dit, en employant de l'acide sulfurique dont la pureté est déjà reconnue. Si la lame de quarz indique la présence d'un peu de fluor, il faudra recommencer ses recherches et examiner, cette fois, les réactifs un à un, en commençant par le sel de chaux, qui est bien plus exposé que les autres réactifs à contenir du fluor.

Quant à l'acide chlorhydrique, on peut faire la remarque suivante : lorsque la dame-jeanne, dans laquelle le gaz chlorhydrique a été reçu, se trouve placée la première de la série, en commençant par le four où le sel marin est décomposé par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique qui en résulte contient de l'acide fluorhydrique en quantité appréciable; lorsqu'au con-

Digitized by Google

traire, ce vase est placé plus loin, et surtout lorsqu'il se trouve au nombre des derniers, l'acide est exempt de fluor, si on peut donner cette qualité à un acide dont dix litres ne contiennent pas un 0gr,000096 de ce métalloïde. Un pareil acide peut, à coup sûr, être considéré comme pur, car il est bien rare qu'il faille quinze litres pour une détermination. Sur plus de 800 expériences que j'ai faites, je n'ai été qu'une seule fois dans le cas d'en employer dix litres, c'est lorsque j'ai opéré sur des incrustations de chaudières alimentées par de l'eau de la Seine (*V.* plus loin, *Eaux potables*).

L'inégale répartition du fluor, dans les diverses dames-jeannes qui composent une série dans une fabrique, s'explique sans difficulté. L'acide fluorhydrique, plus avide d'eau que ne l'est l'acide chlorhydrique, se dissout tout d'abord et s'accumule par conséquent dans les premiers vases.

Lors donc qu'on a affaire à de l'acide chlorhydrique provenant de l'une des dame-jeannes qui occupent l'extrémité d'une série, on peut être presque sûr qu'on a affaire à un acide propre au genre d'essai qui nous occupe.

L'acide chlorhydrique provenant des tours de condensation est dans ce cas.

Au reste, on peut faciliter la recherche d'un pareil acide en tenant compte de l'observation suivante, que j'ai faite à la fabrique de Dieuze. L'acide chlorhydrique le plus coloré est, en général, aussi le plus riche en fluor, et cela s'explique sans peine : l'acide fluorhydrique, plus soluble que le chlorhydrique, reste dans les premières dames-jeannes avec le perchlorure de fer, qui est, comme on le sait, bien moins volatil que l'acide chlorhydrique.

En choisissant donc un acide chlorhydrique peu coloré, on a toutes les chances possibles de le trouver exempt de fluor.

Ces observations m'ont dispensé jusqu'ici de chercher à purifier de l'acide chlorhydrique fluorifère, je n'ai donc pas de règles à donner à cet égard.

Les plaques de quarz (1) constituent un réactif assez dispendieux ; il est inutile de leur donner un poli semblable à celui

(1) Elles me sont fournies par M. Bertaud, opticien, 55, rue Saint-Jacques, à Paris.

Digitized by Google

des lames destinées aux recherches optiques ; travaillées dans ce but, elles reviennent plus cher sans rendre de meilleurs services dans le laboratoire du chimiste ; car, dans le premier essai d'une substance fluorifère, la plaque est plus ou moins altérée, sans nuire aux recherches ultérieures ; j'ai, en effet, remarqué que, lorsque la corrosion n'est pas assez profonde pour être visible d'emblée, on peut la faire disparaître par un frottement vigoureux au moyen d'un linge fin.

On a d'ailleurs une autre ressource encore, celle de varier les figures géométriques que l'on trace sur la couche de cire. Lorsque, cependant, à force de servir, une lame pareille est mise hors d'usage, les joailliers se chargent de la polir moyennant une légère rétribution.

Le réactif le plus important, après la plaque de quarz, est l'acide sulfurique, dont la pureté, au point de vue du fluor, est essentielle ici. La preuve en est dans ce que nous avons dit plus haut.

Voici comment il faut s'y prendre pour s'édifier sur la pureté de cet acide :

On introduit une trentaine de grammes de ce réactif dans un creuset de platine assez spacieux pour contenir environ le double de cette quantité ; on y ajoute cinq ou six grammes d'eau distillée, et on recouvre aussitôt avec la plaque de quarz, préparée comme il a été dit précédemment, et que l'on a soin de tenir froide, toujours afin de faciliter la condensation sur la couche de cire, de la vapeur d'eau formée.

Quand l'acide est suffisamment étendu pour ne plus s'échauffer par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau, on recourt à la lampe ou au bain de sable ; la température à donner doit être suffisante pour que la main ne puisse plus supporter le contact immédiat du creuset. Au bout de deux heures de ce traitement, l'opération peut être considérée comme terminée, la lame de cristal nettoyée et convenablement traitée dira ensuite le reste.

Lorsqu'on a à sa disposition un carbonate calcaire ou barytique que l'on sait être exempt de fluor, on peut arriver plus promptement au résultat en se servant de quelques grammes de ces carbonates auxquels on ajoute quelques gouttes d'eau, avant de les traiter par l'acide à examiner ; on comprend qu'une nouvelle affinité entre en jeu avec ces combinaisons, affinité qui,

Digitized by Google

évidemment, l'emportera sur celle qui peut exister entre l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique ; aussi l'expérience peut-elle être terminée au bout d'une demi-heure, surtout si l'on a soin d'aider la réaction au moyen de la chaleur.

Ce dernier procédé, fondé sur la neutralisation partielle de l'acide sulfurique qu'on examine, est plus sensible et surtout plus expéditif que le précédent ; cela se conçoit d'ailleurs, car l'acide fluorhydrique que, dans cette circonstance, rien n'enchaîne plus à l'acide sulfurique, est dégagé en très-peu de temps comme il le serait d'un fluorure.

Quand on fait cette expérience avec de l'acide sulfurique ordinaire et un peu de craie, de coquilles d'huîtres calcinées ou un minéral capable de neutraliser une partie de l'acide, le résultat est de nature à faire croire à la présence d'une grande quantité de fluorure dans ces calcaires, alors qu'ils n'en contiennent pas en proportion appréciable ; nous avons déjà vu que ce fait donnera lieu à bien des rectifications.

Note sur le dosage de la lactine dans le lait; par M. Poggiale.

J'ai proposé, en 1849, de doser la lactine dans le lait par la méthode des volumes. Ce procédé consiste à introduire 50 ou 60 grammes de lait dans un petit ballon, à y ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique ou chlorhydrique, et à élever la température, à l'aide d'une lampe à alcool, jusqu'à 40 ou 50 degrés. Dès que le lait est coagulé, on le filtre, et quand on a obtenu une quantité suffisante de petit lait, on procède au dosage de la lactine. Pour cela, on prend avec une pipette 20 centimètres cubes de liqueur titrée de Barreswil modifiée par Fehling, que l'on fait couler dans un petit ballon ; on y ajoute 20 ou 25 centimètres cubes d'eau, et on chauffe jusqu'à l'ébullition. D'un autre côté, on remplit une burette de petit lait, que l'on fait tomber goutte à goutte dans la liqueur, jusqu'à ce que la teinte bleue ait complétement disparu.

Lorsque l'opération est terminée, on lit sur la burette le volume de petit lait employé, et, à l'aide d'une proportion, on détermine le poids de la lactine. Si, par exemple, 20 centi-

Digitized by Google

mètres cubes de liqueur cupro-potassique correspondent à 0gr.,136 de lactine, et si, dans l'essai, on a employé 3cc.,5 de petit lait, la proportion suivante fera connaître la quantité de lactine contenue dans 1 litre de petit lait :

3cc, 5 : 0gr., 136 :: 1000cc : x....x = 38gr.,8.

La coagulation du lait et la filtration de quelques grammes de petit lait n'exigent pas plus de 3 à 4 minutes.

M. le docteur Rosenthal conseille d'opérer directement sur le lait ; ce procédé est utile lorsqu'on n'a à sa disposition qu'une très-petite quantité de lait, mais les chimistes qui l'ont employé savent qu'il est moins précis que le mien.

Cependant M. Boudet a cru devoir faire des essais comparatifs par les deux méthodes et, tout en déclarant qu'elles lui ont donné exactement les mêmes résultats, il pense qu'il faut tenir compte, dans mon procédé, de la perte de poids produite par l'évaporation, et que, lorsqu'on opère sur des laits plus ou moins falsifiés par une addition d'eau, on commet au préjudice des prévenus, une erreur d'autant plus forte que le lait est moins pur.

Ces deux remarques ne sont pas fondées; en effet, lorsqu'on coagule le lait dans un petit ballon à la température d'environ 40 degrés, la perte de poids produite par l'évaporation est insignifiante, et, dans la pratique, on peut certainement la négliger. D'ailleurs, M. Boudet a reconnu que le lait froid se coagule au moyen de l'acide chlorhydrique. D'un autre côté on a vu qu'on déduit la proportion de lactine du volume du petit lait employé. Le sucre n'est pas rapporté au lait, mais au petit lait, qui contient en moyenne, pour 1000 grammes, 57 grammes de lactine. On n'a donc pas à rechercher par le calcul la quantité de lactine contenue dans le lait, et à se préoccuper du rapport du petit lait au lait; il n'y a par conséquent pas d'erreur possible.

Lorsque le chimiste est obligé de doser les divers éléments qui constituent un échantillon de lait étendu d'eau, il peut, après avoir déterminé la proportion de beurre, de caséine et de matières fixes, trouver, par le calcul, le sucre contenu dans un litre de lait. Dans ce cas, il ne doit plus prendre le rapport qui existe entre le lait pur et le petit lait qui en provient. J'ai trouvé que ce rapport, dont M. Boudet reconnaît, du reste,

Digitized by Google

l'exactitude, est de 923 grammes de petit lait pour 1000 grammes de lait pur ; mais il varie nécessairement lorsque le lait est étendu d'eau. On devra donc prendre, dans ce cas, le rapport donné par l'analyse.

Ces difficultés se présentent rarement dans la pratique, puisque le plus souvent on ne trouve dans le lait du commerce que de 35 à 45 grammes de lactine pour 1000 grammes de petit lait. D'ailleurs, lorsqu'il y a doute, il suffit de déterminer la quantité de matière grasse par la méthode de M. Marchand.

J'ai fait plusieurs expériences comparatives par les deux procédés, et voici ce que j'ai observé :

1° Le précipité rouge de protoxyde de cuivre se sépare très-facilement lorsqu'on opère sur le petit lait. Avec le lait il reste quelquefois longtemps suspendu. Quévenne et M. Gaultier de Claubry avaient fait du reste, avant moi, cette observation.

2° Le petit lait décolore d'une manière très-nette la liqueur cupro-potassique, tandis que le lait rend le liquide un peu louche.

3° Quand on a opéré avec du petit lait, le liquide filtré reste sans couleur, tandis qu'il présente une teinte violette et contient un peu de cuivre lorsqu'on a agi directement sur le lait.

4° En résumé, le procédé que j'ai proposé pour le dosage de la lactine est préférable à celui qui a été indiqué plus tard par le docteur Rosenthal, et qui, après tout, n'est qu'une modification du mien.

Un mot à l'occasion de la note précédente.

Les observations de M. Poggiale sont présentées avec trop de loyauté et de courtoisie, et d'ailleurs, la différence d'opinion qui existe entre nous a trop peu de gravité pour que je croie devoir rien ajouter à ce que j'ai dit à la Société de Pharmacie et à la note que j'ai publiée au nom de M. Boussingault et au mien dans le numéro de juin de ce journal. Je laisse à l'expérience des chimistes, souvent appelés comme nous à faire des analyses de lait, à décider entre deux méthodes qui, d'une manière plus ou moins prompte et directe, conduisent toujours à des résultats satisfaisants.

F. Boudet.

Digitized by Google

Observations de M. BOUQUET sur une *note* de M. E. MARCHAND, intitulée : *Nouvelles recherches sur la présence de l'iode dans les eaux atmosphériques.*

Sous ce titre, M. E. Marchand a publié dans le numéro de juin de ce journal quelques expériences sur les eaux de pluie et de neige, et surtout une diatribe contre plusieurs chimistes qu'il lui plaît de regarder comme ses adversaires, attribuant *leurs résultats négatifs au défaut d'expérience, ou au parti pris par quelques-uns d'entre eux de ne pas confirmer les résultats observés et annoncés par leurs devanciers.* M. Marchand ne m'a pas nommé ; mais sa note me désigne très-clairement, puisqu'elle prend à partie un rapport académique sur mes analyses des eaux de Vichy, et qu'elle se termine par cette phrase qui ne peut évidemment s'appliquer qu'à moi : « *Ce nouvel aveu honore infiniment plus son auteur, puisqu'il assure d'une manière absolue, pour ce cas spécial, le triomphe de la vérité vraie,* SUR CE QU'IL EST CONVENABLE DE N'APPELER QU'UNE ERREUR. »

Je laisse à chacun à qualifier l'esprit d'une argumentation qui revêt de pareilles formes, ma réponse au fond, « *pour ce cas spécial,* » est toute faite ; car je n'avais pas attendu les attaques de M. Marchand pour préciser la position qu'il me convenait de prendre désormais dans la question soulevée de nouveau ici ; les lecteurs du *Journal de Pharmacie* que ce débat intéresse, la trouveront dans les *Annales de la société d'hydrologie médicale de Paris,* t. IV, p. 506-508 (séance du 5 avril 1858).

Je ne m'explique pas par quelle préoccupation un peu trop personnelle M. Marchand en est arrivé à s'imaginer qu'un travail analytique sur les *Eaux minérales de Vichy,* et un rapport sur ce travail, devaient être dirigés contre des recherches qu'il a faites sur les *Eaux de sources* et *les Eaux de pluie de Fécamp.* Je ne m'explique pas mieux pourquoi il veut à toute force et malgré que j'en aie, faire de moi un adepte aux théories sur la diffusion de l'iode. Je ne l'ai pas chargé de parler en mon nom et de me prêter une opinion sur des questions générales auxquelles je dois et je veux rester étranger. Je ne suis peut-être pas aussi converti qu'il le suppose ; mais je me bornerai à dire qu'il ne

Digitized by Google

s'est jamais agi pour moi que de l'analyse des eaux de Vichy : —qu'aujourd'hui comme alors, si j'avais à la refaire, je jugerais peu probante toute expérience concluant à l'existence d'un corps sans l'isoler et par une réaction unique ;—qu'aujourd'hui comme alors je me bornerais à exposer simplement, sincèrement mes expériences personnelles, positives, négatives ou douteuses : telles enfin que j'aurais su les effectuer dans la mesure sans doute très-bornée de mon habileté. Peut-être à présent ferais-je autrement et mieux, grâce aux méthodes ingénieuses nouvellement introduites dans la science ; mais comme je ne vois pas en quoi M. Marchand a contribué à ces perfectionnements, je ne comprends pas ce qui l'autorise à prendre le ton dogmatique et tranchant qui règne dans sa note, non plus qu'à écrire des phrases comme celles que j'ai soulignées, et à substituer, dans une discussion qui aurait dû rester scientifique, aux arguments sérieux des insinuations injurieuses.

Note relative au Cail cédra,

Par M. Léon Soubeiran.

Il y a déjà quelque temps, M. Duvau, pharmacien-major de la marine, a adressé au Journal une lettre dans laquelle il réclame la priorité sur M. E. Caventou pour l'indication des préparations officinales de l'écorce de Cail cédra, et dans laquelle il insiste surtout sur l'efficacité fébrifuge incontestable de ce produit, combattant ainsi l'opinion émise par moi dans deux notes du Journal. Les divers renseignements pris auprès de chirurgiens de la marine m'ont démontré que j'avais raison en ne me laissant pas entraîner tout d'abord à trop d'enthousiasme pour le Cail cédra, puisque aujourd'hui ni à Brest ni à Cherbourg, non plus que sur la côte occidentale d'Afrique, on ne fait plus aucun emploi de cette substance. Du reste, dans un rapport adressé à S. E. le ministre de la marine et inséré dans le numéro de mars de la *Revue Coloniale* (1858), M. Sénard, chirurgien principal de la marine, confirme l'abandon que l'on a fait partout du Cail cédra, comme fébrifuge, et je crois ne pouvoir mieux faire que de reproduire ici quelques passages de son tra-

Digitized by Google

vail : « Les successeurs de M. Rulland, à Gorée, pas plus que la » plupart des médecins qui assistaient à ses expériencss thérapeutiques, n'ont pu obtenir des résultats aussi satisfaisants que » ceux qu'il avait annoncés. L'extrait du Cail cédra est resté » entre leurs mains un médicament infidèle, et aujourd'hui » il ne s'en consomme pas un gramme dans les hôpitaux de » Saint-Louis du Sénégal et de Gorée..... Nul ne songe à mettre » en doute les observations de M. Rulland; mais les thérapeu- » tistes ont éprouvé tant de déceptions dans leurs recherches de » succédanés des quinquinas; les médecins qui ont contrôlé les » assertions primitives ont si bien démontré combien il est facile » de prendre le change sur les causes réelles de certaines guéri- » sons de fièvre intermittente, que l'on peut croire à quelque » illusion dans les faits enregistrés pendant la meilleure saison » pour le traitement des maladies de cette nature à Gorée. Des » essais à bord d'un navire qui rentrait en France ont paru » plaider en faveur du médicament; mais bientôt sur les bâti- » ments de la division navale, stationnés sur la côte d'Afrique, » on reconnaissait également l'infidélité du Cail cédra, et l'usage » en était abandonné...... Le Cail cédra, comme le bittera, est un » tonique amer, ayant à un haut degré toutes les propriétés des » végétaux de cette classe; jusqu'à présent, on n'a pu reconnaître » ni à l'un ni à l'autre une propriété réellement fébrifuge. »

Extrait des Annales de Chimie et de Physique.

Sur le siliciure de manganèse; par M. Wohler.

On sait que le manganèse obtenu en réduisant l'oxyde par le charbon a un faible éclat métallique, se laisse attaquer par la lime, jouit d'une si grande affinité pour l'oxygène qu'il se délite rapidement au contact de l'air en passant à l'état d'oxyde pulvérulent, et décompose l'eau à la température ordinaire. Préparé par la méthode de M. Brunner, en réduisant son fluorure ou son chlorure par le sodium, ce métal possède des propriétés toutes différentes, il est très-dur, susceptible de prendre un poli aussi beau que l'acier, ne se ternit pas à l'air, et loin d'exiger

Digitized by Google

pour se fondre une température aussi élevée que lorsqu'il est réduit de son oxyde par le charbon, il entre en fusion à une température à peu près égale à celle qu'exige la fonte.

M. Wohler a recherché l'explication de ce fait remarquable en opérant sur des fragments de métal qu'il devait à l'obligeance de M. Brunner. Traités par l'acide chlorhydrique, ces fragments se sont dissous en laissant une substance blanche légère qui n'était autre chose que du protoxyde de silicium. Elle se dissolvait en effet dans la potasse caustique et dans l'acide fluorhydrique avec une vive effervescence due à un dégorgement d'hydrogène; et chauffée à l'air elle s'enflammait et se transformait en acide silicique. Il était vraisemblable d'après cela, que les caractères particuliers de ce manganèse étaient dus à la présence du silicium provenant de l'action directe du fluorure employé sur la substance du vase dans lequel s'était opérée la fusion.

Cette observation, confirmée par celles de M. Brunner lui-même, donna l'idée à M. Wohler d'entreprendre divers essais pour obtenir du manganèse plus riche en silicium, et autant que possible une combinaison définie des deux corps.

Les essais ont été exécutés à l'aide d'un fourneau à vent muni d'un bon tirage et dans des creusets de Hesse, à la température de la fusion de la fonte. On a pris d'abord un mélange à parties égales de fluorure de manganèse, de silicate de soude, de cryolithe et de sodium; le tout tassé dans un creuset a été recouvert de chlorure de potassium et de sodium mélangés. Le produit obtenu était très-dur, fragile et présentait dans sa cassure des indices de texture lamellaire cristalline. En se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, il a donné lieu à un dégagement d'hydrogène contenant une certaine proportion d'hydrogène silicié et à un dépôt abondant de protoxyde de silicium. Il contenait, d'après l'analyse de M. Küpke, 11,7 0/0 de silicium.

Un second essai fait avec un mélange de chlorure double de manganèse et de sodium fondu, de spath fluor, de silicate de soude et de sodium a fourni un siliciure contenant 13 0/0 de silicium et correspondant à peu près à la formule Mn^5Si, qui exigerait 13,37 0/0 de silicium.

M. Brunner ayant obtenu de son côté, au moyen du fluosilicate de potasse ou de la silice ajoutée au chlorure de manganèse

Digitized by Google

et au sodium, des combinaisons variées de manganèse et de silicium et contenant depuis 0,6 jusqu'à 10 0/0 de ce dernier, s'est attaché spécialement à reconnaître si le silicium était la véritable cause des propriétés singulières du manganèse préparé par sa méthode. Dans ses nombreuses expériences, et malgré les difficultés qui résultaient pour lui de la nécessité d'employer des creusets d'argile ordinaire, il est parvenu à réduire la proportion de siliciure associée au manganèse à 0,1 0/0, en faisant fondre le silicium de manganèse grossièrement pulvérisé, avec du chlorure de sodium mélangé de 0,01 de chlorate de potasse, et en maintenant le tout en fusion au rouge blanc pendant dix minutes seulement.

Voici en propres termes les conséquences que ce savant professeur a déduites de ces observations :

« Il faut provisoirement dit-il, se contenter de ces résultats jusqu'à ce qu'on ait des creusets qui ne renferment plus de silicium. D'ailleurs je n'ai pas remarqué que les propriétés du manganèse aient changé notablement, au moins dans les limites que j'ai observées, sous l'influence de ce mélange. La couleur, la fusibilité, la dureté et l'éclat sont restées sensiblement les mêmes dans ces différents essais. »

M. Wohler exprime à son tour l'opinion suivante : Il faut admettre que le métal provenant de l'oxyde réduit par le charbon n'est pas pur et doit son peu de fusibilité et son oxydabilité à des substances étrangères, ou bien qu'il est le métal pur et qu'une proportion aussi extraordinairement faible que celle de 0,001 de silicium suffit pour altérer notablement ce métal. Cela serait assez singulier. Cependant je suis disposé à admettre cette dernière manière de voir, d'autant que le fer présente quelque chose de tout à fait identique sous ses divers états de fer doux, d'acier et de fonte.

Extrait du Procès-verbal

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 7 juillet 1858.

Présidence de M. Chatin.

La séance est ouverte à deux heures.

Digitized by Google

M. Morson, membre correspondant de la société, est présent à la séance.

M. Réveil demande la parole à l'occasion du procès-verbal, pour offrir à la société de recueillir, sur les sangsues, tous les renseignements que son séjour dans le département des Landes pourra lui procurer. M. le président l'invite à s'entendre à cet effet avec M. Ducom, secrétaire de de la commission précédemment nommée pour l'examen de la question des sangsues.

M. le secrétaire général dépouille la correspondance.

La partie manuscrite comprend :

1° Une lettre de M. Bouis qui demande à faire partie de la société comme membre résidant. MM. Boudet et Chatin appuient sa candidature. Une commission, composée de MM. Gobley, Poggiale et Figuier, est chargée d'examiner les titres de M. Bouis et d'en faire un rapport à la société.

2° Une lettre de M. Pelletier, qui regrette de ne pouvoir assister aux séances de la société, et qui demande à changer son titre de membre résidant contre celui de membre correspondant.

3° Une lettre de M. Labarraque fils, par laquelle il déclare être et rester complétement étranger à la société formée pour l'exploitation du quinium.

4° Une lettre de M. le docteur Chrestien, également relative à l'usage du quinium.

5° Une lettre de M. Maumené, qui annonce l'envoi à la société de son ouvrage sur les vins de Champagne (commissaires MM. Robinet, Figuier et Dublanc).

6° Une lettre de M. Stanislas Martin relative : 1° à la richesse en tannin de la galle du peuplier blanc; 2° aux fibres textiles retirées de l'ortie blanche de Chine ; 3° à la quantité minime de sucre renfermé dans l'abricot.

A cette occasion, M. Chatin rappelle que l'ortie dioïque fournit aussi une matière textile, et qu'elle peut être également employée à la fabrication du papier.

Correspondance imprimée :

1° Une lettre de M. Mallebranche (renvoyée à la société de Prévoyance).

2° Un rapport sur les intérêts professionnels (de la société de Pharmacie de Marseille).

Digitized by Google

3° Une brochure intitulée : Un dernier mot de réplique aux réponses faites aux critiques sur la nouvelle pharmacopée belge, par M. Leroy de Bruxelles (renvoyée à M. Bussy).

4° Une brochure publiée par la société de secours des Amis des Sciences.

5° Un numéro du *Pharmaceutical journal* (renvoyé à M. Buignet).

6° Deux numéros du *Journal des connaissances médicales*, publié par M. Caffe.

7° Un numéro du *Journal de pharmacie* de Lisbonne.

8° Un numéro du *El restaurador farmaceutico* (tous deux renvoyés à M. Robinet).

9° Un numéro du *Journal de pharmacie* d'Anvers (renvoyé à M. Dublanc).

10° Un numéro du *Journal de pharmacie et de chimie.*

M. Bussy présente de la part de M. Loir un travail sur les combinaisons que forment les sulfures d'éthyle et de méthyle avec l'iodure de mercure.

M. Guibourt présente à la société un échantillon des fruits du cassia fistula, récolté en Afrique, et qui se distingue de la casse ordinaire par sa petitesse relative.

M. Robinet donne quelques détails sur le travail des eaux-de-vie et sur l'emploi de l'essence de Cognac.

M. Réveil ajoute quelques remarques à propos des substances qu'on mélange aux esprits alcooliques.

M. Poggiale demande la parole pour répondre à une note de M. F. Boudet sur le dosage de la lactine dans le lait. Il fait remarquer :

1° Que le précipité rouge de protoxyde de cuivre se sépare très-facilement, lorsqu'on opère sur le petit lait, tandis qu'il reste longtemps suspendu, lorsqu'on opère sur le lait lui-même, sans coagulation préalable.

2° Que le petit lait décolore d'une manière très-nette la liqueur cupro-potassique, tandis que le lait rend le liquide un peu louche.

3° Que le liquide filtré reste sans couleur, quand on opère avec le petit lait, tandis qu'il prend une teinte violette et contient un peu de cuivre, quand on agit directement sur le lait.

Digitized by Google

Par ces diverses raisons, il persiste à croire que le procédé qu'il a proposé pour le dosage de la lactine, est préférable à celui qui a été indiqué plus tard par le docteur Rosenthal, et qui après tout n'est qu'une modification du sien.

M. Boudet répond à M. Poggiale qu'il a fait un très-grand nombre de dosages de lactine, en agissant directement sur le lait; lorsque l'on approche du terme de l'essai, l'oxyde de cuivre se concrète; averti par ce phénomène, l'opérateur ajoute avec précaution les dernières gouttes de lait et observe sans incertitude la décoloration complète du liquide et la séparation du précipité.

Ce procédé donnant des résultats très-exacts et faciles à constater, il a sur celui de M. Poggiale l'avantage d'éviter la préparation du petit lait, ce qui n'est pas indifférent, surtout quand il s'agit d'exécuter un certain nombre de dosages; d'ailleurs il fournit immédiatement la proportion de lactine contenue dans le lait, et c'est ce qu'il importe de connaître quand on a pour but, comme dans une expertise judiciaire, de déterminer si du lait est pur, ou s'il a été plus ou moins écrémé, plus ou moins additionné d'eau, etc.; il ne suffit pas alors de constater si le petit lait contient la quantité normale de lactine et, dans le doute, de doser la matière grasse par la méthode de M. Marchand, M. Boudet regarde une analyse complète comme indispensable dans ce cas, et cette opinion est partagée par MM. Bussy et Boussingault dont il a été souvent le collaborateur pour des opérations de ce genre.

M. Figuier ajoute quelques mots à la discussion précédente, en insistant sur la nécessité d'éliminer du lait l'albumine et la caséine quand on fait réagir sur lui la liqueur de Fehling; autrement le lait conserve une couleur violette, dont la production serait due d'après M. Figuier, à l'action de la potasse du réactif cupro-potassique sur les matières albuminoïdes du lait. Ces matières étant azotées, il en résulterait un dégagement d'ammoniaque, laquelle agirait sur la liqueur cuprique en redissolvant l'oxyde de cuivre; de là la coloration bleue ou violette de la liqueur.

M. le président met fin à la discussion en priant MM. Poggiale et Boudet de se réunir et de répéter en commun leurs expériences.

Digitized by Google

M. J. Regnauld communique à la société ses études relatives au phénomène désigné sous le nom de mouvement Brownien; des mesures micrométriques faites avec un grossissement de 500 *diamètres* lui ont prouvé que les dernières particules distinctes apparaissent comme des sphérules ayant $\frac{1}{4000}$ de millimètre de rayon et se déplaçant dans leurs plus grandes oscillations de 5 fois leur diamètre ou $\frac{1}{400}$ de millimètre.

Pour bien observer ces mouvements, il faut préserver le liquide contre toute évaporation, l'éclairer par un faisceau de lumière solaire réfléchi sur le miroir du microscope et rendu convergent au moyen du système lenticulaire de Desjardins. Il importe d'atténuer l'éclat de la lumière à la sortie de l'oculaire par l'interposition d'un verre très-sombre, à teinte neutre, à faces planes et parallèles.

Lorsque l'on diminue de la même fraction l'intensité du rayon solaire avant qu'il n'arrive à l'objet en plaçant le verre neutre entre le miroir et le système disposé en avant de l'objectif, le mouvement des particules subit une notable diminution.

Bien que ces résultats ne soient que des fragments d'un travail plus étendu, M. J. Regnauld est porté à conclure que les oscillations des corps très-divisés nageant au sein d'un liquide diathermane sont dues à leur échauffement par la portion de la radiation solaire qui, absorbée par eux, les rend visibles. Cette faible quantité de chaleur se transmettant par voie de conductibilité au liquide en contact avec les particules semble la cause de petits courants rendus manifestes par les changements de position relative des substances tenues en suspension.

M. Bussy rend compte des principaux travaux présentés récemment à l'Académie des sciences, travaux parmi lesquels il faut remarquer : 1° les mémoires de M. Berthelot sur la synthèse générale des produits organiques; 2° le travail du même chimiste sur la tréhalose; 3° les recherches de M. Schutzemberger sur l'action de l'hydrogène naissant sur la quinine et la cinchonine, ainsi que ses recherches sur les alcaloïdes de la noix vomique.

La société s'étant réunie en comité secret, M. Ducom lit un

Digitized by Google

rapport sur les travaux de M. Desnoix, qui, au nom de la commission, est proposé au vote de la société comme membre résidant.

Les conclusions du rapport sont adoptées. L'élection aura lieu dans la séance prochaine.

La séance est levée à 4 heures.

Correspondance.

Lettre de M. H. Sainte-Claire-Deville *à* M. F. Boudet, *à propos de la publication d'un ouvrage de* MM. Charles et Alexandre Tissier, *sur l'aluminium et les métaux alcalins.*

Paris, 29 juillet 1858.

Monsieur,

Il vient de paraître sous ce titre : *L'aluminium et les métaux alcalins,* par MM. Charles et Alexandre Tissier, un livre dont il est nécessaire que je signale quelques parties à l'attention du public, à cause des assertions étranges qui s'y trouvent et qui me concernent particulièrement. Je vous serai très-obligé de me servir d'intermédiaire en cette circonstance : vous avez bien voulu vous préoccuper en tout temps de cette industrie nouvelle, de ses progrès ; vous jugerez donc en parfaite connaissance de cause.

Quelques lignes de la préface (page III) me donnent occasion de bien fixer la position de MM. Tissier vis-à-vis de moi :

« Les figures qui se trouvent intercalées dans le texte ont été « dessinées, soit d'après les appareils que nous avons établis à « l'usine d'Amfreville-la-mi-voie, près Rouen, soit d'après ceux « que nous avions été chargés de faire exécuter pour le compte « de S. M. Napoléon III, à l'usine de Javel, près Paris, et dont « la majeure partie des plans et des dessins sont entre nos mains, « nous pouvons donc en garantir l'exactitude. »

MM. Tissier étaient de très-jeunes gens, attachés au laboratoire de l'usine de Javel, quand je vins m'y établir pour entreprendre mes expériences. Je demandai au directeur de l'usine

Digitized by Google

l'autorisation de faire surveiller par eux mes constructions et mes opérations, et, à cause de ces services, ils reçurent par mes mains des appointements qui furent prélevés sur les fonds alloués par l'Empereur, avec l'autorisation du colonel Favé, officier d'ordonnance de S. M. Cet état de choses dura seulement deux mois.

Par suite de mésintelligences sérieuses, survenues entre MM. Tissier et M. de Sussex, leur directeur, ils durent quitter l'usine bien avant le commencement de mes expériences en grand et à la fin de mes constructions. Ainsi le plan primitif du four à sodium était celui d'un four à puddler, emprunté à l'atlas de M. Dumas, dont je leur avais remis un exemplaire : les modifications que j'y ai fait subir en leur absence n'ont donc pu leur être connues que par mon Mémoire (*Annales de chimie et de physique*, tome 46, page 416), publié au commencement de 1855. Et, en effet, il vous sera facile de voir que la plus grande partie des figures de l'ouvrage ont été empruntées *avec leurs colis, les lettres de renvoi, et jusqu'à leurs fautes d'impression*, aux planches de ce Mémoire et de celui que j'avais publié auparavant (*Annales de chimie et de physique*, tome 43, page 5).

Personne, j'espère, ne se trompera à la lecture de la phrase citée plus haut, phrase que j'ai textuellement empruntée à l'ouvrage de MM. Tissier, et d'après laquelle il semble que ces jeunes gens aient reçu une mission directe de l'Empereur, tandis qu'ils étaient seulement les employés de M. de Sussex.

L'autre fait que je veux vous signaler est encore plus grave. — Je cite (*V.* pages 72 et 73) :

« On nous a blâmés d'avoir pris, au mois de juillet 1855, un » brevet relatif à des appareils dont M. Deville s'était servi » pour des expériences de Javel au mois de juin de la même » année. Voici les faits dans toute leur exactitude : . . . . . .

. . . .

» De concert avec M. Deville, nous arrêtâmes le plan des fours » dont nous fîmes exécuter une partie : il en fut de même pour » plusieurs autres appareils où nous apportâmes notre contin-

(1) Les dessins de mes planches ont été faits d'après nature par M. Dulor après la fin de mes expériences.

Digitized by Google

« gent d'idées. C'est dans ces circonstances que furent imaginés » les appareils à fabrication continue dont M. Deville nous con- » seilla fortement de nous assurer la propriété par un brevet, » tout en nous demandant la faculté d'en faire usage pour ses » expériences. Pour nous conformer à ce désir, nous attendions » qu'il eût terminé ses essais; mais soit que nous l'eussions mal » compris, soit que lui-même ait oublié de bonne foi ce qui s'é- » tait passé entre nous, toujours est-il que cette prise de brevet » nous a été reprochée. »

Vous jugerez facilement, Monsieur, par ces phrases, du ton plus qu'inconvenant que MM. Tissier prennent vis-à-vis de moi dans tout leur ouvrage; mais je n'insisterai pas sur ce point, non plus que sur les contradictions que ces phrases présentent entre elles. — Ces jeunes gens ont commis plus qu'une faute en cherchant, sans y réussir du reste, à s'approprier des procédés qui ne pouvaient leur appartenir à aucun titre, puisque toutes nos expériences étaient faites au compte de l'Empereur et que leurs résultats devaient appartenir au public (1). Cette faute je la leur ai reprochée très-vivement, et voilà ce que l'un d'eux m'écrivait à cet égard, à la date du 14 novembre 1855 :

« Je n'ose vous répéter ici, monsieur Deville, de peur d'évo- » quer de tristes souvenirs, combien j'ai eu le cœur navré de ce » qui est arrivé dans ces derniers temps. Croyez bien que je me » reprocherai toute ma vie d'avoir pu, quelque faible que soit » la part que j'y ai prise, blesser l'homme chez lequel j'avais » rencontré tant de sympathie et un si noble cœur. »

Je dois dire enfin qu'on se ferait une idée fausse de l'état actuel de l'industrie de l'aluminium par ce livre où les erreurs sont nombreuses, et où la connaissance des matières est limitée à ce qui se passe dans l'usine de Rouen. Dans une autre usine, située à Nanterre, qui a été ouverte à presque tous les hommes de science, vous avez pu voir mes procédés, convenablement perfectionnés par mes amis et par moi, fonctionner dans des condi-

(1) Je répète ici la dernière phrase de mon Mémoire de 1856 : « Tout ce que je sais jusqu'à ce jour sur cette question (de l'aluminium et du sodium) se trouve consigné dans ce Mémoire dont les résultats appartiennent entièrement au public.

Digitized by Google

tions qui sont totalement inconnues à MM. Tissier. On en juger par le prix de revient du sodium, qui a été établi à Nanterre à 12 fr. 90 c., tandis qu'en modifiant mes dosages et mes appareils, le métal revient encore à Rouen à 30 fr., de l'aveu même des auteurs, et, par le fait, qu'au moment où l'aluminium a été vendu à 300 fr. le kilog. chez MM. Rousseau frères, M. Charles Tissier m'écrivait à la date du 23 septembre 1856, que cet abaissement de prix était pour eux « *un coup mortel* » et me priait avec instance de leur « *fournir les renseignements dont ils avaient besoin pour sauver leur fabrication.* »

Telles sont, Monsieur, les tristes observations que j'avais à vous communiquer sur ce livre, dans lequel, avec une adresse que je ne peux m'empêcher de reconnaître, les auteurs, qui ont appris dans mon laboratoire les éléments de ce qu'ils savent aujourd'hui, et qui se sont appelés mes élèves, ont essayé de diminuer et de s'approprier, autant qu'ils ont pu, la part qui me revient dans la solution de la question de l'aluminium. Si jamais l'histoire (1) de l'industrie que j'ai créée vaut la peine d'être écrite, il est bon que l'on sache au moins que j'ai fait, à propos du livre de MM. Tissier, la courte protestation que j'ai l'honneur de vous adresser.

Bibliographie.

Indications théoriques et pratiques sur le travail des vins.

Par E. J. Maumené.

Le pharmacien, par la nature de ses études et par ses connaissances pratiques spéciales, est à juste titre consulté par l'industriel qui lui expose ses mécomptes ou ses projets, et attend de lui des conseils qui rectifient ses idées et éclairent sa marche. Pour cette raison il est tenu, sous peine de discrédit

(1) Il serait juste d'ajouter aussi que MM. Rousseau ont appliqué les premiers mes procédés relatifs au sodium, et que, déjà en 1854, mais surtout à l'exposition de 1855, ils ont livré au commerce beaucoup de sodium à 100 fr. le kilog. Ce sont eux également qui ont fabriqué les premiers l'aluminium pour le commerce, et cela à partir des premiers mois de l'année 1855.

de son individualité et du corps entier de la pharmacie, de suivre les progrès des sciences et d'avoir sur chaque application industrielle des données générales, et sur les industries spéciales à la contrée où il exerce, une connaissance très-approfondie. Un grand nombre de praticiens ont compris cette nécessité de la profession, et sans parler de ces savants qui ont représenté ou représentent encore la pharmacie à l'Institut ou dans l'enseignement supérieur, je pourrais citer des pharmaciens exerçant ou ayant exercé, qui ont éclairé leur province et ajouté aux industries qui les entourent les plus notables perfectionnements.

A ce point de vue, le devoir de ce journal est d'appeler l'attention de ses lecteurs sur les ouvrages bons à lire, bons à consulter, de même qu'il provoque leurs méditations et leurs expériences sur les travaux qui se rattachent à la profession. J'accomplis ce devoir en même temps que je me procure un véritable plaisir en signalant aux pharmaciens le nouvel ouvrage de M. J. Mauméné, professeur à la chaire municipale de Reims : *Sur le travail des vins et en particulier sur celui des vins mousseux.*

Ce livre représente l'état actuel de *l'œnotechnie* (la science des vins). C'est un traité complet : l'homme spécial y rencontre les enseignements les plus approfondis, et le moins initié y trouve clairement exposés les préceptes les plus élémentaires.

L'ouvrage est divisé en trois parties. Dans la première, l'auteur expose les données générales sur les vins. Il nous apprend ce que c'est que le vin, quelle est sa nature véritable, quelles sont ses propriétés, en quoi consistent ses qualités, et donne au viticulteur les moyens de suivre le rendement de sa culture, au fabricant celui d'assurer la conservation des bons vins et d'améliorer les moindres.

Le chapitre de l'analyse des vins est des plus intéressants; les recherches de M. Mauméné, que complètent en ce moment les belles expériences de M. Pasteur, jettent un grand jour sur cette question et donnent à la science un pas d'avance sur la fraude si habile à la rattraper.

La fabrication du vin a été pour l'auteur un sujet d'étude approfondie et d'expériences curieuses. La théorie de la fermentation que propose M. Mauméné est, il est vrai, très-discu-

Digitized by Google

table, et pour mon compte je ne l'admets pas; mais elle n'est pas sans intérêt. Quant aux détails techniques sur la fabrication, ils sont nombreux et très-convenablement classés.

Après la fabrication viennent la conservation du vin et l'étude de son altération. Ces deux chapitres sont traités avec un soin tout particulier; le résumé que donne l'auteur des recherches faites jusqu'ici sur la falsification des vins, est un excellent point de départ pour les chimistes qui voudraient se livrer à la recherche de la fraude. Pour moi, je ne considère comme vin que le *jus de la treille:* toute addition d'eau, toute addition de sucre, de glucose peut constituer d'excellentes boissons, préférables au vin si on veut, mais ne constituent pas du vin. Je suis tellement absolu dans mon respect pour la vérité des noms, qui est une propriété, que je voudrais ne voir appeler vin que le vin rouge (de fait, quand on dit du *vin* en entend du vin rouge; s'il s'agit du vin blanc, on dit du vin blanc). Je n'admets pas ces mots vin de second tirage, vins de marcs, vins sucrés, vin alcoolisé, etc., tout en admettant parfaitement les produits. Pour moi, le vin est un. Il est bon ou il est mauvais, mais il est du vin, et n'est que du vin. Ce qui ne m'empêche pas de comprendre que sous d'autres noms on présente des vins améliorés, médicamentés, même des boissons artificielles, à la condition au moins, pour ces dernières, qu'elles ne se présentent pas, sous la couleur caractéristique du vin, empruntée à des plantes étrangères ou à des produits chimiques, *dans le seul but de donner à un produit autre que le vin l'apparence du vin.*

La confection des vins mousseux occupe, dans l'ouvrage de M. Mauméné, une place importante. Je signalerai principalement, parmi d'excellents documents, la description d'un mode de manipulation entièrement nouveau, introduit par l'auteur, avec la colloboration de M. Jannay, et qui aurait pour but de supprimer le tirage en bouteilles et d'éviter la casse, de permettre d'effectuer les dosages réguliers, et de laisser, jusqu'au moment de la vente, le choix de la capacité des bouteilles. J'appelle sur cette importante modification au travail actuel l'attention la plus sérieuse de nos lecteurs des pays où se fabriquent les vins mousseux.

Je ne saurais mieux terminer cet article qu'en transcrivant

Digitized by Google

quelques mots adressés par M. Dumas à M. Mauméné. Cette appréciation de l'œuvre de l'élève par le maître est la plus belle récompense pour l'auteur; elle est aussi, pour nos lecteurs, la meilleure garantie.

L'ouvrage que publie M. Mauméné, dit M. Dumas, *rendra service à la contrée qu'il a mission d'éclairer, et sera utile à la science.*

Revue Médicale.

De la fièvre puerpérale à l'Académie de Médecine.

Le 23 février 1858, l'honorable M. Guérard, sous l'émotion d'un cas de fièvre puerpérale qu'il avait eu à traiter récemment, faisait remarquer à ses collègues que cette importante question n'avait jamais été soumise à une discussion académique, et qu'il serait du plus haut intérêt pour la science et pour l'humanité tout ensemble, d'agiter au sein de cette assemblée les difficiles problèmes qui se rattachent à cette terrible et meurtrière maladie.

L'événement a prouvé que l'heure choisie par M. Guérard était la bonne, car la proposition a été accueillie avec un empressement et un zèle qui ne se sont pas ralentis pendant vingt séances consécutives consacrées à cette discussion.

La direction imprimée à ces débats fait aussi le plus grand honneur à M. Guérard qui, dès le premier jour, dans un discours d'introduction, a parfaitement indiqué et développé les trois points sur lesquels la discussion devait porter. Aussi, adoptant le programme si bien tracé par lui, tous les orateurs ont-ils successivement abordé : 1° la nature de l'affection; 2° son mode de propagation ; 3° son traitement. Chose rare dans une discussion aussi longue, chacun s'est strictement renfermé dans le sujet proposé; tous ceux qui ont pris la parole pouvaient s'inspirer de leur expérience propre, et tous ont su se faire écouter avec intérêt.

Cette lutte animée a présenté une fois de plus un spectacle avec lequel nous sommes depuis longtemps familiarisés : autant de combattants, autant de drapeaux dont les nuances pouvaient se rapprocher mais non se confondre.

Digitized by Google

C'est que notre époque est bien celle de l'indépendance, je dirais volontiers de l'anarchie scientifique. Aussi quelle richesse d'observations, quelle abondance de matériaux amassés à grands frais d'étude patiente et consciencieuse; mais aussi, à un petit nombre d'exceptions près, quelle indifférence en matière de doctrines, quel éloignement pour la conception des formules théoriques nouvelles, gymnastique de l'esprit dont on a eu raison de secouer le joug absolu, mais à laquelle on sent déjà vaguement le besoin de revenir sous condition. Voilà ce que, vue de haut, cette discussion a montré, et le panorama eût été le même quelqu'autre point de la science que l'on eût voulu mettre en lumière. Est-ce à dire pour cela que cette campagne scientifique ait été stérile? Cette opinion, qui est celle de plusieurs personnes au dedans comme au dehors de l'Académie, est loin d'être juste. Il est bien vrai que l'on n'a pu s'entendre sur la nature de la maladie, et que la qualité même de fièvre spéciale lui a été contestée par le plus grand nombre. Les localisateurs eux-mêmes n'ont pu s'accorder sur celle des lésions si diverses qui doit être regardée comme fondamentale, comme ayant précédé les autres. Les essentialistes sont divisés sur la question de contagion. Le même traitement n'a pu réunir deux adhérents, et, à deux ou trois exceptions près, l'art a été regardé comme impuissant contre cette terrible maladie. Les propositions les plus diverses ont été émises sur les mesures prophylactiques à prendre, et on a dû nommer une commission pour tâcher d'arriver à quelque chose de précis sur ce point le plus important de tous, et celui qui heureusement est le plus facile à résoudre. Tout cela est bien vrai, mais n'a rien qui doive étonner et décourager les hommes habitués à sonder les grands problèmes de la pathologie, voire même ceux, bien plus favorisés sous ce rapport, qui se livrent à l'étude des sciences physiques. La sagesse antique nous a appris à tenir le doute en plus grande estime, et ce n'est pas une chose peu satisfaisante que de voir dans cet inventaire d'une partie de la science médicale, combien s'est agrandi et amélioré le domaine obstétrical, et avec quel soin il est cultivé par ceux qui ont mission de le fertiliser.

Mais abordons les détails.

§ I. — Les maladies puerpérales sont celles qui sont consi-

Digitized by Google

dérées comme ayant un rapport avec l'accouchement ou ses suites. La plus apparente, et aussi la plus anciennement connue est la métro-péritonite. Plus tard, Dance, en découvrant la phlébite utérine, ouvrit une nouvelle série de recherches chez les nouvelles accouchées, et la lymphangite, les abcès des ligaments larges et des diverses parties du bassin, devinrent autant de nouvelles affections puerpérales.

Ces lésions qui dérivent de l'inflammation ont été considérées par la majorité des orateurs académiciens, ou des écrivains qui se sont mêlés à ces débats, dans la presse, en dehors de l'académie, comme suffisantes pour expliquer les symptômes et la mort. D'autres n'ont vu dans ces diverses manifestations pathologiques, que le second acte, le produit d'une maladie préexistante, ayant son point de départ dans une altération primitive du sang, maladie à laquelle ils ont donné le nom de fièvre puerpérale : ce sont les essentialistes. Les premiers sont les localisateurs.

L'essentialité de la fièvre puerpérale a été soutenue par MM. Dubois, Depaul, Danyau et Guérard, avec un talent remarquable. Je dois cependant dire que leurs arguments, soumis à un examen approfondi, ne m'ont pas amené à partager une opinion, en faveur de laquelle je me sentais prévenu avant la discussion. Ces auteurs reconnaissent d'abord que l'on ne doit pas considérer comme atteintes de cette fièvre, toutes les femmes qui tombent malades dans l'état puerpéral. Ils admettent que les inflammations citées plus haut peuvent se produire sous la forme simple, primitive et offrent, dans cet état, des chances nombreuses de guérison. Ils accordent aussi aux localisateurs que, placée dans des conditions analogues à celles que présente un blessé ou un opéré, la femme accouchée récemment est susceptible de subir l'infection purulente ou l'infection putride, maladies qui ne sont pas encore pour eux la fièvre puerpérale. Quels seront donc les caractères de celle-ci ? Il n'y en a pas un seul, de l'aveu de ses partisans, que l'on puisse présenter comme pathognomonique. Les cas où la maladie tue sans lésions anatomiques sont, de leur aveu, infiniment rares, et j'ajouterai contestables ; rares aussi ceux dans lesquels les altérations sont insuffisantes pour expliquer la mort.

Digitized by Google

En effet, la multiplicité et l'abondance des foyers purulents, la rapidité avec laquelle ils se forment peuvent être considérées, ils ne le contestent pas, comme la règle. — La fluidité du sang et la présence de certains gaz (carbonate et sulfhydrate d'ammoniaque) dans ce liquide, en admettant le fait comme constant, ne nous paraissent pas, au point de vue de l'essentialité, un argument puissant. La simultanéité du développement de la maladie sur un grand nombre de sujets placés dans les mêmes établissements ou dans des localités éloignées les unes des autres ; sa coïncidence avec la présence des érysipèles et des infections purulentes dans les salles de chirurgie, l'influence bien reconnue de certaines variations atmosphériques sur sa production, nous semblent établir le genre épidémique de la maladie, sans fournir des armes pour ou contre l'idée localisatrice. Les différences tirées de la gravité des symptômes et de l'incurabilité de certaines formes du mal puerpéral, peuvent-elles être acceptées comme un signe distinctif au point de vue de sa nature? Je tiens un compte sérieux de la conviction si ferme d'observateurs éclairés et d'une vaste expérience, mais, à mon sens, les raisons données par eux ne suffisent pas pour établir l'existence d'une fièvre essentielle. Les localisateurs ne paraissent pas asseoir leur théorie sur un terrain plus solide. Et d'abord, l'expérience de tous les jours démontre que l'état puerpéral n'est pas la seule condition capable de faire naître l'inflammation de l'utérus et de ses annexes : la femme y est éminemment disposée aux époques menstruelles. Ce qui semble appartenir en propre à l'état puerpéral, c'est la facilité avec laquelle les inflammations se terminent par suppuration. C'est donc là une sorte de spécialité dont il faut tenir compte, mais non une propriété exclusive; car, bien que rare, la suppuration a pu être observée dans toutes les dépendances des organes génitaux en dehors de l'accouchement, comme toutes les formes d'inflammation plastique ont été observées à la suite de celui-ci. Il n'y a donc, entre les inflammations puerpérales et non puerpérales, qu'une différence de gravité, une différence que l'on retrouve dans les phlegmasies, en général, selon qu'elles tendent ou non à suppurer. Si l'on veut maintenant se demander pourquoi les phlegmasies puerpérales ont plus de tendance à suppurer que les autres, on ne peut se

Digitized by Google

refuser, je crois, à admettre avec les localisateurs que la femme récemment accouchée se rapproche, à beaucoup d'égards, des malades qui ont subi une opération grave.—Or, on sait que chez les blessés et les opérés, les inflammations tendent à se terminer par la suppuration. Pourquoi les chirurgiens ont-ils renoncé à l'amputation du col de la matrice, et pourquoi redoutent-ils les suites des opérations, assez simples d'ailleurs, pratiquées pour l'ablation des polypes de la matrice, à base large et indurée, si ce n'est en grande partie par la facilité avec laquelle peuvent survenir des inflammations graves, suppuratives, susceptibles d'amener la mort tout aussi bien que les inflammations puerpérales?

Peu importe après cela que les localisateurs soient en divergence sur la lésion qui précède ou domine les autres. Que ce soit l'utérus, comme le veulent MM. Raciborski et Mattei; la péritonite, selon M. Beau; la phlébite, pour M. Behier; la lymphangite, pour M. Cruvelhier; la métro-peritonite, pour M. Jacquemier; ou que toutes ces lésions y prennent une part égale ou alternative, comme le pensent MM. Velpeau, Piorry, Legroux, Cazeaux : ils s'accordent sur ce point important qu'il y a toujours une ou plusieurs lésions anatomiques suffisantes pour expliquer la mort, et, pendant la vie, des symptômes concordant avec ces lésions. D'ailleurs toutes ces lésions ont un caractère commun : celui d'être des inflammations. La différence de siége implique-t-elle donc une différence de cause? Est-ce que l'on contestera au refroidissement la propriété de produire une pneumonie, parce que, dans une autre circonstance, il aura fait naître une pleurésie, et, chez d'autres sujets, une bronchite, une péricardite, une néphrite. Il faut tenir compte des dispositions individuelles. La blennorrhagie ne produit-elle pas tantôt une cystite, tantôt une orchite, une néphrite, sans que l'on puisse contester l'origine blennorrhagique de chacune de ces phlegmasies. Il serait à désirer que la pathogénie des inflammations fût toujours aussi claire que celle des phlegmasies puerpérales.

Je me suis servi du mot de spécialité pour exprimer ce que les inflammations puerpérales me paraissent avoir de particulier, de personnel en quelque sorte; que l'on fasse un pas de plus avec M. Trousseau, et que l'on admette avec lui une véritable spécificité, avec M. Beau une diathèse, avec d'autres une altéra-

Digitized by Google

tion secondaire du sang, cela ne me paraît pas effacer la différence radicale qui sépare les auteurs précités des essentialistes, quant à la genèse des maladies puerpérales, puisque, pour ceux-là, l'utérus est toujours le foyer, le point de départ de toutes les altérations. Il l'est aussi pour M. Hervez de Chégoin, qui fait naître la maladie tantôt d'une infection putride, tantôt d'une infection purulente ; pour M. Cruvelhier qui voit dans la fièvre puerpérale une maladie par infection, contagieuse, miasmatique, dont la trace la plus caractéristique est la purulence du vaisseau lymphatique de l'utérus et de ses dépendances, survenant surtout sous l'influence de l'accouchement (typhus puerpéral); pour M. Guérin, qui admet une infection putride, produite par un mécanisme spécial de l'utérus et des trompes, sous l'influence d'un défaut de retrait régulier de la matrice.

En résumé, quant à la nature des maladies qui peuvent se développer chez la femme récemment accouchée, localisateurs et essentialistes admettent également des inflammations simples de l'utérus, du tissu cellulaire ambiant, des veines, des vaisseaux lymphatiques, du péritoine. Les essentialistes veulent qu'il y ait de plus une maladie particulière, de la classe des fièvres essentielles, reconnaissant pour cause une altération primitive du sang. Leurs adversaires objectent que les symptômes et les altérations anatomiques, attribués à cette fièvre, ne diffèrent pas sensiblement de ceux qui sont propres aux phlegmasies dites simples des organes puerpéraux ; que ce que l'on veut établir comme une fièvre essentielle n'est que la forme grave de ces phlegmasies, due le plus souvent à des circonstances d'épidémicité, d'encombrement, et, quelquefois seulement, à des dispositions individuelles. — A l'avenir de prononcer entre les deux opinions.

§ II. — Abordons maintenant la seconde des questions traitées à l'académie : *le mode de propagation de la fièvre puerpérale.*

Il est un fait que tous les raisonnements du monde ne parviendront pas à détruire : c'est le danger qu'il y a de réunir, d'agglomérer les femmes en couches. M. Fleury l'a dit avec une grande force d'expression : « Les salles d'accouchement, les *maternités*, sont les lieux d'élection de la fièvre puerpérale, comme

Digitized by Google

le delta du Gange est le lieu d'élection du choléra, comme l'Égypte est le lieu d'élection de la peste, comme les Antilles sont le lieu d'élection de la fièvre jaune, comme les contrées marécageuses sont les lieux d'élection de la fièvre intermittente. » Redoublez de précautions pour le renouvellement de l'air ; entourez ces pauvres femmes d'un luxe de propreté qu'elles n'ont jamais connu ; veillez sur elles à toute heure depuis le moment où elles seront accouchées ; vains efforts : par cela même qu'elles sont réunies, si bien exposée, si spacieuse que soit la salle, un jour ou l'autre vous verrez éclater la fièvre puerpérale. Celle-ci n'est pas inconnue, je le sais, dans la classe riche de la société, mais quelle différence entre la proportion des cas dans une maternité et dans le quartier le plus pauvre, le plus misérable, où les femmes accouchées n'ont pas quitté leur domicile : la statistique en fait foi. La fièvre puerpérale est sporadique, rarement épidémique au dehors des établissements hospitaliers ; elle ne devient endémique que dans ces derniers, et souvent à un degré tel, comme l'a dit un académicien, qu'il n'y a plus alors qu'une chose à faire : « *mettre la clef sous la porte.* » Comment donc se propage-t-elle ?

De même que dans les salles de chirurgie, on voit, à certaines époques, presque toutes les plaies se compliquer d'érysipèle, de même l'on voit, par un mécanisme qui n'en diffère sans doute pas beaucoup, la fièvre puerpérale se développer sur le plus grand nombre des femmes accouchées. La propagation du mal affecte une marche souvent bizarre, capricieuse, inexplicable... comme celle de toutes les maladies épidémiques, frappant toutes les femmes accouchées le même jour, et les vouant fatalement à la mort, respectant celles du lendemain pour atteindre celles des jours suivants. C'est bien là ce que l'on est convenu d'appeler infection, mais la fièvre puerpérale est-elle contagieuse ? Cette opinion, soutenue par MM. Depaul, Danyau, Cruvelhier, est devenue douteuse pour M. Dubois et est combattue par le plus grand nombre des observateurs qui n'admettent pas le développement de la maladie par le contact direct. La seule chose que nous croyons devoir faire remarquer ici, c'est la nécessité, à peu près impossible à contester, d'un accouchement récent, c'est-à-dire d'un traumatisme puerpéral d'une voie ouverte à

Digitized by Google

l'infection, d'une porte d'entrée, comme le dit M. Ricord de la pénétration du virus syphilitique, car les faits signalés de fièvre puerpérale, ayant débuté avant l'accouchement, sont sujets à controverse et trop peu nombreux, si on les admet, pour infirmer la loi précédente. En définitive, la fièvre puerpérale se propage à la manière des maladies infectieuses, miasmatiques, et peut être aussi à la manière des maladies virulentes contagieuses.

§ III. — Y a-t-il un traitement particulier que l'on puisse appliquer à la fièvre puerpérale, avec l'espoir fondé d'un succès?

« La réponse à cette question dépendra du sens qui sera donné à la dénomination de fièvre puerpérale, » comme l'a très-bien dit M. Dubois. La forme grave de la maladie ou des maladies qui représentent ce que les essentialistes ont décrit spécialement sous le nom de fièvre puerpérale, ne guérit que rarement, exceptionnellement, et sans qu'un mode de traitement puisse compter plus de succès qu'un autre. C'est là, à deux ou trois illusions près, un fait accepté de tous les hommes compétents. Quant aux cas de gravité moyenne, accessibles, en quelque sorte, au traitement médical, les médications varient et décident des moyens à employer. Il n'y a pas lieu de les énumérer ici, mais je revendique hautement pour la médecine pratique un rôle digne d'elle, une puissance réelle, dans ces circonstances encore difficiles.

Mais après cet aveu unanime d'impuissance contre les formes graves, que reste-t-il à faire? Essayer de prévenir le mal. Les traitements prophylactiques, vantés par quelques médecins, n'ont pas mieux résisté à un contrôle sévère que les traitements curatifs prétendus spécifiques. Il ne reste donc qu'à faire appel à l'hygiène. On a produit dans la discussion un document intéressant fourni par M. le docteur Tarnier, et duquel il résulte que la mortalité à la Clinique et à la Maternité ayant été, en moyenne, de 1 femme sur 19 accouchées, il n'y aurait eu, pour le même laps de temps, qu'une moyenne de 1 femme morte sur 322 accouchées dans le XII[e] arrondissement, le quartier le plus pauvre de Paris. En admettant qu'il a dû se glisser quelques erreurs dans cette statistique, il n'en reste pas moins vrai que le résultat comparatif est de beaucoup à l'avantage des accouchements à domicile, dans les plus mauvaises conditions, et

Digitized by Google

qu'il y a, comme l'a bien dit M. Dubois, « nécessité incontestable et pressante de modifier profondément les maternités actuelles. »

La proposition la plus radicale est celle de MM. Depaul et Cruvelhier, qui proposent de supprimer ces établissements et de leur substituer l'assistance à domicile. Il y aurait certes de grandes difficultés d'exécution à pourvoir ainsi annuellement, à Paris seulement, à l'accouchement de six mille femmes dépourvues de tout, sans exception du domicile pour beaucoup d'entre elles. — Mais que de choses, jugées impossibles d'abord, ne deviennent à l'œuvre que difficiles! Il y a longtemps que, pour ma part, je suis rallié à cette opinion que je crois en grande partie réalisable. J'attendrais surtout un bon résultat de la création d'un certain nombre de lits chez les sages-femmes consentantes, sous la surveillance de médecins désignés par l'administration.

Dans un autre projet, dû à MM. Dubois et Danyau, on ne supprimerait pas les maternités, on les multiplierait et on les entourerait de toutes les conditions de salubrité connues dans l'état actuel de la science.

Dans un troisième enfin, ces maternités perfectionnées seraient transférées hors Paris, dans la banlieue, conformément à la pensée qui a été formulée par le docteur Roux, dans sa thèse inaugurale.

Les limites régulières de cet article, dépassées déjà depuis longtemps, ne me permettent pas de développer avec plus de détails ces propositions; mais il serait temps de faire quelque chose. Le vœu en a été généreusement exprimé en 1856, par la commission départementale de la Seine, sur la proposition de notre honorable confrère, le docteur Thierry; l'Académie est unanime sur ce point; la science a parlé; mais pour agir, dans une affaire de ce genre, il lui faut un autre concours.....

VIGLA.

Digitized by Google

Revue des travaux de Chimie publiés à l'Étranger.

Sur des bases phosphorées contenant de l'or et du platine ; par M. Hofmann (1).

Les bases phosphorées que l'on obtient en traitant le zinkéthyle par le chlorure de phosphore, ont leurs représentants dans les séries de l'arsenic et de l'antimoine, M. Hofmann ayant réussi à préparer ces dernières en remplaçant le chlorure de phosphore par celui d'antimoine ou d'arsenic.

Or, en faisant réagir du chlorure d'or ou du chlorure de platine sur la dissolution alcoolique de l'une ou de l'autre de ces bases, l'auteur a obtenu une série de combinaisons entièrement nouvelles, en cristaux magnifiques, et que l'on peut faire rentrer dans la catégorie des bases *amminées*, du genre tetréthylammonium, dans lesquelles un équivalent d'éthyle C^4H^5, serait remplacé par un équivalent d'or ou de platine. Par exemple :

$$\text{Le chlorure d'aurophosphétylium} \quad \left\{ \begin{array}{c} Au \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right\} \quad Ph\,Cl$$

$$\text{Le chlorure de plat-arsétylium} \quad \left\{ \begin{array}{c} Pt \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right\} \quad As\,Cl$$

Si, dans ces formules, on remplace le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine par l'azote et l'éthyle par l'hydrogène, on obtient la formule du chlorure double de platine et d'ammonium que tout le monde connaît.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIII, p. 357.

Digitized by Google

Sur des combinaisons formées par l'acide picrique avec des hydrocarbures; par M. Fritzsche (1). — *Même sujet;* par M. Fehling.

La benzine pure dissout, à la température ordinaire, environ 10 p. 100 d'acide picrique; elle en dissout beaucoup plus à chaud; une dissolution saturée à l'ébullition, abandonnée au refroidissement, laisse déposer des cristaux brillants, d'un jaune d'or, qui conservent leur éclat tant qu'ils se trouvent au contact de la benzine ou de sa vapeur, mais qui se ternissent rapidement à l'air en perdant de la benzine.

Ces cristaux sont formés d'équivalents égaux de benzine et d'acide picrique; ils constituent des prismes rhomboïdaux droits; leur point de fusion est situé entre 85° et 90° C; ils sont solubles dans l'alcool et dans l'éther sans perdre de la benzine. L'eau froide leur enlève de l'acide picrique; à l'ébullition, la benzine se volatilise avec la vapeur d'eau.

Une combinaison analogue est formée par l'acide picrique et la naphtaline; pour l'obtenir, il suffit de faire dissoudre ces deux matières dans de l'alcool chaud; par le refroidissement, on obtient des aiguilles d'un jaune d'or, très-stables, qu'on lave sur le filtre avec de l'alcool, et qu'on peut laisser sécher à l'air après les avoir exprimées légèrement entre des doubles de papier buvard.

Dans cette préparation on peut remplacer l'alcool par la benzine.

Cette combinaison est également formée à équivalents égaux; elle est fusible à 149° C et, en perdant un peu de naphtaline, se dissout sans altération dans l'alcool, l'éther et la benzine; l'eau l'attaque à la température ordinaire, en lui enlevant de l'acide picrique.

Enfin, M. Fritzsche décrit une troisième combinaison analogue formée par un hydrocarbure nouveau qu'il a extrait de la partie la moins volatile du goudron de houille; cet hydrocarbure renferme 58,94 de carbone et 3, 14 d'hydrogène.

---

(1) *Journal f. prakt. Chem.*, t. LXXIII, p. 282.

Digitized by Google

Pareil résultat vient d'être obtenu avec un hydrocarbure récemment découvert par M. Fehling (1). Cet hydrocarbure se produit pendant la distillation du bois ; il offre jusqu'à un certain point l'apparence de la naphtaline et de la paraffine ; il en diffère cependant par la composition qui admet

$$C = 91,8$$
$$H = 8,2$$

Ce composé est peu soluble dans l'alcool, mais il se dissout abondamment dans l'éther, la benzine et les huiles grasses ; il cristallise en lames nacrées; son point de fusion est situé entre 98-99° C.

De l'influence de la pression sur l'affinité chimique ; par M. Mayer (2).

On admet en général, d'après des expériences de M. Babinet, que le zinc cesse de décomposer l'eau acidulée d'acide sulfurique, lorsque la température étant à 0, la pression est devenue égale à 13 atmosphères.

Suivant les expériences faites par M. Meyer, il n'en serait pas ainsi : car il a remarqué un dégagement d'hydrogène, même à la pression de 66 atmosphères, dans un mélange formé de 1 volume SO^3,HO, et 3 volumes d'eau. La température était celle de la glace fondante.

M. Meyer a opéré dans des tubes de verre ; il convient d'ajouter ici que M. Babinet, au contraire, avait opéré dans des vases en cuivre.

Phosphorescence du sulfate et du valérianate de quinine; par M. Landerer (3).

On connaît la propriété du sulfate de quinine d'être phosphorescent par la chaleur; pour la rendre bien évidente, il faut, suivant l'auteur, opérer sur environ 120 grammes de sulfate,

---

(1) *Annal der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 388.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CIV, p. 189.

(3) *Buchner, Neues Repert. für Pharmacie*, t. VII, p. 274.

Digitized by Google

l'étaler en couche mince sur une assiette d'argent et chauffer au moyen d'une petite lampe à esprit-de-vin, dans une petite étuve. On ne remarque rien pendant qu'on chauffe, le phénomène ne se développe que pendant le refroidissement et produit assez de clarté pour permettre de lire.

M. Landerer a également observé que le valérate de quinine devient phosphorescent pendant qu'on le triture ; la lueur, très-forte d'abord, a cessé dès que les cristaux eurent été réduits en poudre.

Sur le baume du Pérou falsifié avec de l'huile de ricin ;
par M. R. Wagner (1).

Pour reconnaître une fraude de cette nature, M. Wagner se base sur la propriété que possède l'œnanthol, produit de la distillation sèche de l'huile de ricin, de former une combinaison cristalline avec le bisulfite de soude, propriété partagée, comme on sait (2), par tous les aldéhydes.

Voici comment il faut opérer : on introduit dans une cornue, une dizaine de grammes de baume du Pérou suspect et on distille ; lorsque le résidu est à peu près réduit de moitié, on arrête, pour ne plus opérer ensuite que sur les produits de la distillation. Ces produits se composeront de deux couches dont l'une contiendra l'œnanthol ; on agite avec l'eau de baryte pour enlever les acides, et on sépare, au moyen d'une pipette, la couche huileuse surnageante que l'on agitera avec une dissolution de bisulfite de soude. S'il y a eu fraude, cette couche huileuse se prendra aussitôt en masse cristalline que l'on peut purifier par cristallisation dans l'alcool bouillant, et de laquelle on pourra séparer l'œnanthol par la distillation avec l'acide sulfurique affaibli. Cette aldéhyde est insoluble dans l'eau ; sa combinaison avec le bisulfite de soude est représentée par la formule

$$C^{14}H^{13}\, Na\, S^2O^6 + 4\, aq.$$

Nicklès.

---

(1) *Buchner Neu. Repertorium für Pharmacie*, t. VII, p. 279.

(2) *Journal de pharmacie.*

Eaux minérales sulfureuses d'Amélie-les-Bains (bains d'Arles).

Par M. Poggiale.

M. le maréchal, ministre de la guerre, a été informé en 1857, par les rapports d'inspection de MM. Dubois et Michel Lévy, que les eaux qui alimentent l'hôpital militaire thermal d'Amélie-les-Bains, étaient mal captées et mal aménagées, qu'elles perdaient dans leur parcours une quantité considérable de leurs principes sulfureux, et que l'avenir de ce magnifique établissement se trouvait ainsi très-compromis.

Sur la demande de la commission spéciale des eaux thermales militaires (1) chargée d'étudier les causes de l'altération de ces eaux, son Excellence M. le ministre de la guerre a arrêté que nous nous rendrions M. François, ingénieur en chef des mines, et moi, à l'hôpital thermal d'Amélie-les-Bains, afin d'y étudier les questions suivantes :

1° Analyser l'eau du Gros Escaldadou à la source, dans le bassin inférieur, dans les réservoirs, sur le trajet de la conduite de réfrigération, enfin sur les différents lieux d'emploi, à l'intérieur des thermes.

2° Rechercher les causes et le mode d'altération de l'eau de cette source dans son trajet, depuis l'émergence jusqu'aux bains, et indiquer les moyens de prévenir cette altération.

3° Faire l'étude analytique du Petit Escaldadou.

4° Enfin, sous le rapport du captage et de l'aménagement, rechercher les mesures les plus propres à soustraire les eaux sulfureuses d'Amélie à toutes les causes de l'altération qu'elles éprouvent.

Nous nous sommes empressés, M. François et moi, de nous rendre à Perpignan, et, après avoir conféré avec M. l'intendant militaire et avec M. le chef du génie de la 11e division militaire, nous avons procédé a l'étude des questions posées par Son Excellence M. le Ministre de la guerre.

(1) Cette commission est composée de MM. Dubois, intendant général, président, Michel Lévy, Mêlier, François, Vignon et Poggiale.

Digitized by Google

1° *Analyse du Gros Escaldadou à la source.*

L'eau du Gros Escaldadou, examinée à la source, est très-limpide, incolore, et conserve sa transparence au contact de l'air, lorsqu'on opère sur de petites quantités de liquide; mais quand on observe de grands volumes d'eau, comme dans les réservoirs et dans les piscines, elle se trouble légèrement. Elle répand une odeur d'œufs pourris et a une saveur hépatique qui plaît à beaucoup de personnes. Lorsqu'on la refroidit, cette saveur devient encore plus prononcée.

Cette eau est onctueuse au toucher et a une densité représentée par 1,00022. Sa température déterminée au point même où elle sort du rocher, avec un thermomètre que j'avais vérifié moi-même, est de 62°,25 centigrades.

Cette eau laisse dégager au griffon une quantité notable d'hydrogène sulfuré, que l'on reconnaît facilement à l'odeur et à l'aide d'un papier imprégné d'acétate de plomb, qui étant placé au-dessus de la source, ne tarde pas à noircir.

L'argent métallique en poudre ou en feuilles minces qu'on plonge dans l'eau, au contact de l'air, prend assez rapidement une teinte brune par suite de l'action que l'oxygène de l'air exerce sur le sulfure de sodium. A l'abri de l'air, ce métal ne devient terne qu'au bout d'un temps très-long.

L'eau du Gros Escaldadou, comme toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées, laisse dégager à la source de nombreuses bulles de gaz que j'ai recueilli et analysé avec soin. Ce gaz est incolore, inodore, éteint les corps en combustion, ne précipite pas l'eau de chaux ni l'acétate de plomb tribasique, n'est pas absorbé par la potasse et n'exerce aucune action sur la teinture de tournesol. J'ai reconnu, à l'aide du phosphore, qu'il ne contient pas d'oxygène; c'est donc du gaz azote pur.

L'eau du Gros Escaldadou ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, verdit le sirop de violettes et offre tous les caractères des eaux légèrement alcalines. L'alcalinité de ces eaux est due au carbonate de soude, au silicate de soude et au sulfure de sodium.

Cette eau donne :

1° Avec l'azotate d'argent, un précipité brun qui devient noir



Digitized by Google

si l'on y ajoute de l'ammoniaque. La solution ammoniacale filtrée et saturée par l'acide azotique fournit un dépôt blanc de chlorure d'argent;

2° Avec l'acétate de plomb tribasique, un précipité brun abondant;

3° Avec l'acide arsénieux, un dépôt jaune de sulfure d'arsenic, après avoir acidulé le mélange;

4° Avec l'eau de chaux un léger précipité blanc formé de carbonate et de silicate de chaux;

5° Avec les acides, un dégagement manifeste d'acide carbonique et une odeur hépatique plus prononcée;

6° Avec les chlorures de baryum et de calcium, un précipité blanc abondant presque entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le tartrate d'antimoine et de potasse ne la trouble pas, mais lui communique une teinte jaune.

L'ammoniaque n'exerce aucune action sensible sur ces eaux.

L'eau du Gros Escaldadou, analysée par les procédés généralement employés, contient pour 1000 grammes:

	gr.
Sulfure de sodium.	0,012
Chlorure de sodium.	0,044
Carbonate de soude.	0,071
Carbonate de potasse.	0,010
Sulfate de soude.	0,049
Silicate de soude.	0,118
Alumine et oxyde de fer. . .	0,004
Chaux et magnésie (traces)	
Glairine.	0,009
	0,317

2° *Altérations que l'eau du Gros Escaldadou éprouvait dans son parcours avant les travaux qui ont été exécutés dans les premiers mois de cette année.*

J'ai fait un grand nombre d'expériences afin de déterminer la quantité de principes sulfureux que ces eaux perdaient dans leur parcours; j'ai étudié avec soin les altérations qu'elles

éprouvaient dans les réservoirs, dans les piscines, dans les baignoires, etc., et j'ai recueilli plusieurs observations sur lesquelles j'ai appelé la sérieuse attention de la commission des eaux thermales.

Le tableau suivant fait connaître la température de l'eau du Gros Escaldadou et la quantité de sulfure de sodium qu'elle renfermait en allant de la source vers les lieux d'emploi :

	TEMPÉRATURE.	SULFURE de SODIUM pour 1000.
Eau prise au griffon.	62°,25	0,0117
Eau prise après la première chute	»	0,0098
Eau prise sur le pont en tête de la réfrigération.	»	0,0049
Eau prise à l'extrémité de l'ancien réfrigérant, de la longueur de 118 mètres, près des réservoirs.	34°,00	0,0033
Eau prise près du réservoir (eau chaude). . .	59°,00	0,0030
Eau prise à l'extrémité du long réfrigérant. . .	27°,00	0,0033
Eau prise dans le réservoir d'eau chaude. . . .	»	0,0027
Eau prise dans la piscine des soldats.	35°,00	0,0020
Eau prise dans la piscine natatoire.	35°,00	0,0020
Eau prise dans un bain.	35°,00	0,0023
Eau prise dans un bain un quart d'heure après sa préparation.	35°,00	0,0020

On a trouvé dans les tuyaux, à 100 mètres de la source, un dépôt d'environ 2 centimètres d'épaisseur formé de glairine et d'une petite quantité de soufre.

Sur les lieux d'emploi, l'eau du Gros Escaldadou ne présentait plus ni l'odeur ni la saveur qu'elle possède à la source. L'acétate de plomb, l'acide arsénieux, l'azotate d'argent et le tartrate d'antimoine et de potasse donnaient lieu à des réactions d'autant moins prononcées que l'eau était prise à une plus grande distance du point d'émergence, et, à l'hôpital, on n'obtenait plus les précipités qui se forment à la source. Un papier imprégné

Digitized by Google

d'acétate de plomb exposé pendant vingt-quatre heures à l'action de la vapeur d'eau dans l'étuve à gradins ou vaporarium est resté blanc.

En comparant l'eau prise au point d'émergence à celle des lieux d'emploi, on a trouvé que celle-ci était un peu plus alcaline; en effet, sous l'influence de l'air le sulfure de sodium se transforme en partie en carbonate de soude. On y a rencontré également des sulfites et des hyposulfites produits par l'oxydation des éléments du sulfure de sodium.

On voit donc, disions-nous dans un rapport adressé à la commission des eaux thermales au mois de décembre 1857, que si l'hôpital d'Amélie-les-Bains offre de grands avantages sous le rapport du climat, de l'abondance des sources et de la possibilité de prendre pendant neuf mois de l'année des bains et des douches, l'avenir de ce bel établissement serait compromis si l'on ne parvenait pas à conserver dans les eaux les principes sulfureux qu'elles perdent aujourd'hui; les eaux arrivent tellement altérées aux thermes qu'il ne faut pas compter sur leur efficacité, au moins au point de vue de leurs principes sulfureux.

3° *Quelles sont les causes qui déterminent la destruction du sulfure de sodium?*

Pour répondre à cette question nous avons examiné avec le plus grand soin le système de conduite des eaux, et nous avons exécuté en même temps un certain nombre d'expériences qui nous ont permis d'indiquer avec certitude la cause du mal et le moyen d'y remédier,

Les personnes qui connaissent les sources thermales d'Amélie-les-Bains savent que l'eau du Gros Escaldadou sort du rocher au sud-est, qu'elle s'élève par une fissure transversale faisant cheminée ascensionnelle dans un gneiss porphyroïde et nodulaire. L'eau n'y était garantie du contact de l'air extérieur, avant les travaux qu'on vient de faire, que par une porte servant de regard. Il se produisait déjà dans cet endroit une perte assez considérable d'hydrogène sulfuré.

L'eau tombait ensuite par ne cheminée verticale percée dans

Digitized by Google

la roche dans un aqueduc, franchissait une distance horizontale de 12m.20 et une hauteur verticale de 6m.20. L'eau se trouvait ainsi divisée, au contact de l'air, et il en résultait une nouvelle perte de principes sulfureux. Elle s'engageait ensuite par un tuyau de plomb dans une conduite composée de 95 tuyaux en bois de pin injecté. Cette conduite, que l'eau ne remplissait pas entièrement, a 100 millimètres de diamètre intérieur et un développement total de 374 mètres.

Cette conduite, horizontale d'abord, devient très-inclinée à environ 100 mètres de la source, le long du chemin de Fort-les-Bains et jusqu'à un pont aqueduc. On conçoit aisément que dans un parcours de 374 mètres pour l'eau chaude, et de 580 mètres pour l'eau réfrigérée, et particulièrement dans la portion inclinée des tuyaux, l'eau éprouvait un battage considérable, que les surfaces de ce liquide se multipliaient, et que, par conséquent, l'altération des composés sulfureux devait être profonde. Arrivées dans l'hôpital, les eaux éprouvaient d'autres chutes dans les réservoirs remplis d'air et se désulfuraient encore, ainsi que l'ont constaté les essais sulfhydrométriques et les expériences que j'ai relatées. Comme on le voit, cet appareil présentait les conditions les plus favorables pour la désulfuration de l'eau.

Si l'on cherche maintenant à se rendre compte des causes qui déterminent la destruction des composés sulfureux, il est évident que l'air joue le plus grand rôle dans les altérations que nous avons observées. Les eaux d'Amélie-les-Bains, comme la plupart des eaux sulfureuses, s'altèrent promptement au contact de l'atmosphère. Sous l'influence de l'air et de l'acide carbonique, il se dégage de l'acide sulfhydrique qui est décomposé à son tour; il se forme des hyposulfites, des sulfites et même des sulfates, et le sulfure de sodium est remplacé en partie dans l'eau thermale par du carbonate de soude. Du reste, la manière dont l'eau sulfureuse se trouve en contact avec l'air, exerce une influence considérable sur les produits qui résultent de la décomposition du sulfure de sodium. L'air se renouvelle-t-il avec difficulté? c'est de l'acide sulfhydrique qui se dégage. L'eau est-elle exposée à l'air? il se forme un peu d'acide sulfhydrique, mais la majeure partie du sulfure de sodium se transforme en

Digitized by Google

hyposulfite, puis en sulfite, et enfin en sulfate. Le renouvellement de l'air se fait-il facilement? le soufre disparaît en grande partie sous la forme d'acide sulfhydrique, et l'on ne trouve dans l'eau altérée que très-peu d'hyposulfite.

Je me suis assuré par plusieurs expériences que l'air était la cause des altérations que j'ai signalées. Ainsi, j'ai entièrement rempli d'eau sulfureuse des flacons bouchés à l'émeri, j'en ai déterminé le degré sulfhydrométrique pendant plusieurs jours, et j'ai reconnu qu'elle n'avait éprouvé qu'une légère altération due à l'oxygène contenu dans l'eau, et peut-être aussi à l'action que l'air exerce sur le sulfure alcalin pendant le dosage. Du reste la première altération produite, l'eau se conserve longtemps sans éprouver aucune perte. Si au contraire l'eau est exposée à l'air, elle perd rapidement une partie du principe sulfureux qu'elle contient. Presque tout le soufre s'échappe sous la forme d'acide sulfhydrique, et on n'en trouve qu'une petite quantité dans l'eau à l'état d'hyposulfite et de sulfite.

Les eaux d'Amélie-les-Bains sont altérables, et je ne saurais assez appeler sur ce point l'attention de M. le maréchal, ministre de la guerre. En effet, il suffit de laisser dans des bouteilles pleines de cette eau une petite quantité d'air pour diminuer sa sulfuration. J'ai fait préparer chez M. Bessières des bains dans des baignoires découvertes, j'en ai pris le degré sulfhydrométrique de quart d'heure en quart d'heure, et j'ai observé qu'au bout d'une heure l'eau avait perdu une grande partie de ses principes sulfureux. L'eau sulfureuse contenant dans ce cas des sulfites et des hyposulfites, l'emploi de l'iode conduit à des résultats erronés, puisque ce réactif agit sur ces sels. Il faut alors faire passer un courant d'acide carbonique à travers l'eau thermale afin de décomposer le sulfure. On fait bouillir, et lorsque l'odeur sulfureuse a disparu on soumet le même volume de liquide clair au sulfhydromètre.

L'eau du Gros Escaldadou étant alcaline, il n'est pas probable que l'acide silicique réagisse sur le sulfure de sodium à l'abri de l'air, ainsi que quelques chimistes le pensent. Lorsque l'air pénètre dans les tuyaux, je crois plutôt que l'acide carbonique sature la soude du silicate de soude, et l'acide silicique devenu libre décompose le sulfure de sodium et transforme le soufre en

Digitized by Google

une combinaison gazeuse. En admettant du reste que cette réaction pût s'opérer dans les tuyaux pleins, à l'abri de l'air, l'acide sulfhydrique qui en résulterait serait dissous dans l'eau, et celle-ci conserverait ses propriétés sulfureuses.

4° Quels sont les moyens les plus propres à assurer la conservation des eaux sulfureuses d'Amélie-les-Bains?

J'ai établi par les propositions suivantes les bases sur lesquelles doit reposer le nouveau système de captage et d'aménagement.

1° Les faits recueillis par un grand nombre d'observateurs et mes propres expériences me permettent d'affirmer que les eaux sulfureuses qui ne contiennent pas d'oxygène ne s'altèrent pas dans leur parcours en tuyaux pleins. Lorsqu'elles renferment de l'oxygène, la décomposition du sulfure de sodium est proportionnelle à la quantité de ce gaz. L'expérience et le calcul donnent pour l'eau du Gros Escaldadou une perte de 10 à 12 pour 100, en supposant que le contact de l'air soit suffisamment prolongé pour que tout l'oxygène soit fixé par les éléments du sulfure de sodium. La plupart des eaux sulfureuses sont du reste dans ce cas.

2° Mettre l'eau sulfureuse complétement à l'abri de l'air au point d'émergence;

3° Empêcher d'une manière absolue la pénétration de l'air dans les conduits;

4° Prendre les mesures nécessaires pour fonctionner constamment en tuyaux pleins dans tout le développement de la conduite. Au départ, installer un tuyau plongeur et faire arriver directement l'eau sulfureuse aux baignoires;

5° Faire arriver l'eau à volonté dans les réservoirs ou dans les baignoires et la conserver dans les réservoirs à l'aide d'un gazomètre rempli d'azote ou d'air désoxygéné;

6° Faire disparaître les chutes du réservoir des thermes et y amener l'eau par le fond;

7° Eviter, autant que possible les chutes pour diminuer la compression, mais ne pas s'en préoccuper au point de vue de la conservation de l'eau sulfureuse qui ne peut s'altérer que par l'action de l'air.

Digitized by Google

Pour préserver du contact de l'air, l'eau du Gros Escaldadou depuis son point d'émergence jusqu'aux lieux d'emploi, M. François a proposé à la commission spéciale des eaux thermales militaires un projet qui consiste dans l'occlusion de la source à son émergence, dans la pose d'un tuyau reliant directement l'émergence à la conduite en bois et dans un moyen particulier propre à faire arriver constamment l'eau en tuyau plein à l'hôpital.

Ce projet ayant été approuvé par M. le maréchal, ministre de la guerre sur la proposition de la commission, voici quels sont les travaux qui ont été exécutés par le génie militaire, d'après les plans de M. François, dans les premiers mois de cette année. La source a été recouverte par un dallage reposant sur maçonnerie en briques et ciment fort. Un barrage transversal en briques et en ciment retient les eaux vers l'aval; il est percé pour recevoir le tuyau de prise, la vidange et le trop plein. A l'amont de ce barrage un regard hermétique avec joint en caoutchouc permet la visite et le curage de la source. A cet effet, au-dessous et à l'aplomb de ce regard la roche est creusée en cuvette pour recevoir les sables et les terres entraînées par la source.

La lèvre supérieure du tuyau de prise est de 20 à 25 centimètres au-dessous du trop plein, de manière à ce qu'il soit toujours immergé. L'immersion est déterminée au moyen d'un robinet de remou adapté au tuyau de prise, à l'amont de la tête de la conduite en bois. Ce robinet a pour fonction de refouler l'eau de la source jusqu'à ce qu'il en passe un filet par le trop plein.

Celui-ci consiste en un tuyau de plomb de 80 à 90 centimètres coudé en cuvette afin d'éviter tout retour d'air vers la caisse de captage. Ce tuyau, qui a une longueur de 1^{m} 80 et une épaisseur de 4 à 5 millimètres, rejette les eaux dans un caniveau.

Le tuyau de prise est en plomb de 108 millimètres de diamètre et de 6 à 7 millimètres d'épaisseur. Au départ il est évasé et recourbé en crosse vers le fond de la caisse pour éviter l'appel des gaz qui recouvrent le liquide dans la caisse de captage. Ce tuyau est établi dans un caniveau maçonné et recouvert.

Les dispositions qui précèdent sont propres à empêcher toute pénétration de l'air dans le tuyau de prise. Pour remplir cette condition dans tout le parcours, M. François a adapté à la con-

Digitized by Google

duite en bois, à des distances convenables, deux robinets de remou semblables à celui du tuyau de prise. On a placé en outre trois tubes souffleurs en S destinés, ainsi que les robinets, à diminuer la pression et à donner issue aux gaz rendus libres. La sortie de ces gaz facilite le mouvement de l'eau dans la conduite. Les souffleurs, munis de robinets particuliers, laissent dégager les gaz libres et servent en outre à s'assurer que la conduite marche à tuyau plein. Les 95 tuyaux de bois, qui composent la conduite, ont été renforcés par 190 étriers en fer qui sont répartis convenablement entre les tuyaux soumis à la plus forte et à la plus faible pression.

Au moyen de ces excellentes dispositions, on fait fonctionner la conduite en tuyaux pleins depuis le griffon jusqu'au réservoir. Les travaux ont été scrupuleusement exécutés, conformément au programme qui avait été formulé, soit par les instructions ministérielles, soit par le procès-verbal des séances de la commission des eaux thermales militaires.

L'eau sulfureuse a été examinée après les travaux, à la caisse de prise, par MM. François, Lacroix, Royer et Privat, au moyen d'un thermomètre réglé sur celui que j'avais employé au mois de décembre 1857, et avec une solution normale d'iode, dont j'avais vérifié le titre. On a opéré avec toutes les précautions que j'avais prises moi-même et on a trouvé :

Température au griffon.	62°25
Sulfure de sodium.	0gr·0117

Ces résultats sont identiques à ceux que j'avais fait connaître dans un rapport spécial à la commission des eaux thermales militaires.

L'eau minérale observée à 3 mètres avant l'entrée aux réservoir a donné :

Eau chaude :	
Température.	61°10
Sulfure de sodium.	0gr·0114
Eau réfrigérée :	
Température.	19° à 23°
Sulfure de sodium	0gr·0114

On voit que la conservation des principes sulfureux est pres-

Digitized by Google

que complète. La perte n'est que de 2,60 pour 100 ; on espère la réduire encore en rendant hermétiques les bandes de caoutchouc du regard de la prise et par un règlement plus perfectionné des robinets de remou et de leurs souffleurs.

Les bains préparés par coulage direct conservent longtemps leurs principes sulfureux, même au contact de l'air. En effet, MM. François, Royer et Privat ont obtenu les résultats suivants :

	TEMPÉRATURE.	SULFURE de SODIUM pour 1000.
		gr. c.
Après 1/4 d'heure	37°,50	0.0112
Après 1/2 heure	37°,25	0,0111
Après 3/4 d'heure	37°,00	0,0111
Après 1 heure	36°,80	0,0111
Après 1 heure 25 minutes	36°,20	0,0107
Après 1 heure 40 minutes	36°,00	0,0107
Après 2 heures	35°,40	0,0104

La température de la salle était de 27°. Pendant la durée des expériences, il n'a point été ajouté d'eau nouvelle au bain. En examinant au mois de décembre dernier un bain à 35°, je n'avais trouvé que 0gr.0023 de sulfure de sodium, et, après un quart d'heure, 0gr.,0020. La perte s'élevait donc à 82,90 pour 100, tandis qu'elle est insignifiante aujourd'hui.

La conservation des principes sulfureux du Gros Escaldadou, au contact de l'air, ne peut s'expliquer que par la réfrigération de l'eau minérale ; car il résulte des expériences d'un grand nombre d'observateurs et de mes propres recherches, que le sulfure de sodium s'altère rapidement à l'air et à une température élevée. La destruction des principes sulfureux est donc très-lente, lorsque l'eau sulfureuse est ramenée à une température peu élevée, avant de subir l'influence de l'air. C'est un résultat remarquable qui intéresse à la fois l'étude et l'emploi des eaux sulfureuses.

Digitized by Google

Quoiqu'il en soit, si l'on compare, comme l'ont fait MM. François, Lacroix, Royer et Privat, les bains sulfureux de la France aux thermes militaires d'Amélie, nulle part il n'existe un aménagement d'eau sulfureuse à une haute température aussi perfectionné que celui du Gros Escaldadou. En effet, plusieurs sources sont mélangées, soit avec de l'eau ordinaire, soit avec des sources tempérées moins sulfureuses ; d'autres sont refroidies dans des réservoirs au contact de l'air. M. François déclare qu'à l'exception de Baréges et de Molitg, il n'est pas aujourd'hui une station thermale en France où l'on administre des bains plus sulfureux qu'à l'hôpital militaire d'Amélie. Les établissements de MM. Pujade et Bessières, quoique placés près de la source, sont inférieurs aux thermes militaires, au point de vue de la sulfuration.

On a essayé de pratiquer le coulage direct sur la piscine des officiers ; on a trouvé immédiatement après 0gr.,0111 de sulfure de sodium, et, au bout d'une heure, 0gr.,0100.

Le tableau suivant, dressé par MM. François, Lacroix, Royer et Privat, résume d'une manière très-nette la situation actuelle des thermes militaires d'Amélie-les-Bains.

LIEUX D'OBSERVATION.	PARCOURS de L'EAU SULFUREUSE.	SULFURE DE SODIUM pour un litre		PERTE pour 100	
		Avant les travaux.	Après les travaux	Avant les travaux.	Après les travaux.
	m.	gr.	gr.		
Griffon du Gros Escaldadou		0,0117	0,0117		
Eau chaude, près des réservoirs	370	0,0030	0,0114	74,30	2,60
Eau réfrigérée, près des réservoirs	590	0,0033	0,0114	71,80	2,60
Réservoir nº 1 pour douches	382	0,0027	0,0111	76,50	5,91
Réservoir nº 2 pour douches	596	»	0,0111	»	5,90
Réservoir nº 3 pour bains	394	0,0023	0,0086	80,00	24,40
Bain fait par coulage direct dans la nouvelle salle	436 et 656	»	0,0112	»	4,21
Buvettes extérieures.					
Eau chaude	423	»	0,0112	»	4,20
Eau réfrigérée	650	»	0,0112	»	4,20

Digitized by Google

Il résulte évidemment de ces chiffres que l'établissement thermal militaire d'Amélie-les-Bains, qui était alimenté, il y a quelques mois, par des eaux altérées, reçoit, par suite des travaux que M. le commandant Lacroix vient d'accomplir avec tant de soin, de l'eau sulfureuse avec ses propriétés naturelles. Ces thermes fournissent ainsi la preuve expérimentale que l'eau sulfureuse à 62°25 peut être réfrigérée pour bains, en lui faisant parcourir plus de 650 mètres de tuyaux, sans diminuer sensiblement la proportion de sulfure de sodium. C'est une grande expérience dont la science et la pratique profiteront pour la réfrigération et la conservation des eaux sulfureuses.

Eau du Petit Escaldadou.

Cette source se trouve presque sur le même plan que le Gros Escaldadou et sort du rocher à 50 ou 55 mètres au nord-ouest de celui-ci.

Elle présente à peu près les mêmes caractères physiques que celle que nous venons d'examiner et elle donne lieu aux diverses réactions que l'acide arsénieux, l'émétique, l'azotate d'argent, l'acétate de plomb, etc., produisent dans l'eau du Gros Escaldadou. La température est de 60° centigrades, et elle ne contient que 0gr.,0110 de sulfure de sodium. Cette différence pour la température et la sulfuration tient probablement à ce que cette eau n'est pas recueillie immédiatement après sa sortie du rocher et que l'air réagit sur les principes sulfureux dans le mur qu'elle traverse. Si elle était mieux captée, on y trouverait probablement la même proportion de sulfure de sodium, car tout porte à croire que l'origine de ces deux sources est la même. Le débit du Petit Escaldadou par 24 heures est de 172m.c.800.

On a trouvé dans 1000 grammes de cette eau :

	gr.
Sulfure de sodium	0,011
Chlorure de sodium	0,045
Carbonate de soude et de potasse. .	0,087
Sulfate de soude.	0,060
Silicate de soude.	0,119
Alumine et oxyde de fer.	0,004
Chaux et magnésie (traces)	
Glairine.	0,010
	0,336

Digitized by Google

J'ai déterminé la température, le degré sulfhydrométrique et la proportion des matières fixes de la plupart des sources d'Amélie-les-Bains appartenant à MM. les docteurs Bessières et Pujade. Je présente sous forme de tableau les résultats que j'ai obtenus.

	TEMPÉRATURE.	SULFURE DE SODIUM pour 1000.	MATIÈRES FIXES pour 1000.
Sources de M. Bessières.			
Source Mangeolet.	40°	0,011	0,314
Source du bassin de réfrigération près du Gros Escaldadou.	62°	0,012	0,318
Source du jardin Bessièrès.	64°	0,012	0,340
Source Parés, près l'aqueduc de l'État.	61°	0,012	0,332
Source d'En Comes (mal captée). . . .	61°	0,009	0,340
Source de la place d'Amélie (mal captée et mal aménagée).	55°	0,003	0,320
Sources de M. Pujade.			
Sources d'Amélie, rive gauche du Mondony (ancienne source Nouguère). .	45°	0,012	0,326
Source Arago (ancienne source Villeségue).	61°	0,012	0,334
Source de la grotte n° 1.	52°	»	»
Source de la grotte n° 2.	50°	»	»
Source de la grotte n° 3.	56°	0,006	»
Source de la grotte n° 4.	51°	»	»
Source de la grotte n° 5.	56°	»	»
Source de la Rigole, rive gauche du Mondony.	55°	»	»
Source Pascalone, rive gauche du Mondony (mal captée).	44° ?	0,006 ?	»
Source buvette n° 1.	43°		
Source buvette n° 2.	43°	0,012	»
Source buvette n° 3.	48°	0,010	»
Source buvette n° 4.	47°	0,012	»

Digitized by Google

Recherches sur le sulfure de carbone.

Extrait d'une thèse présentée à la Faculté des sciences de Nancy.

Par M. Schlagdenhauffen.

I. — *Action du sulfure de carbone sur l'eau.*

L'eau ne décompose pas le sulfure de carbone à la pression ordinaire : on peut chauffer ou distiller ensemble ces deux corps à diverses reprises, sans qu'il y ait trace d'altération ; le sulfure de carbone passe toujours le premier à la distillation. Il n'en est pas de même quand on opère sous une pression élevée. Pour s'assurer de ce fait, il suffit de mettre les deux liquides dans un tube séché et de les chauffer dans un bain d'huile à une température de 140° à 160°. Au bout de quelques heures il s'effectue une double décomposition : les produits de la réaction sont de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré

$$CS^2 + 2\,HO = CO^2 + 2\,SH.$$

Il est facile de s'en assurer en brisant l'effilure du tube quand il est refroidi, et de recevoir les produits de la réaction dans les dissolutions de nitrate de plomb et d'eau de baryte. Le sel de plomb se transforme en sulfure, tandis que la baryte est changée en carbonate.

II. — *Action du sulfure de carbone sur les oxydes métalliques.*

Après avoir réalisé la décomposition de l'eau par le sulfure de carbone dans un tube scellé à la lampe, j'ai soumis les dissolutions métalliques sulfurables aux mêmes conditions d'expériences. L'hydrogène sulfuré naissant a facilement transformé les oxydes en sulfures, l'acide du sel a été mis en liberté et l'acide carbonique s'est dégagé torrentiellement à l'ouverture du tube.

Les oxydes des deux derniers groupes en suspension dans l'eau et mélangés avec du sulfure de carbone produisent une décomposition analogue.

On savait depuis longtemps que les oxydes métalliques chauffés

Digitized by Google

dans un courant de vapeur de sulfure de carbone avaient la propriété de se transformer en sulfures, mais on n'avait pas remarqué que ces sulfures étaient cristallisés et analogues à ceux qu'on trouve dans la nature.

L'oxyde d'antimoine, par exemple, donne naissance à de belles aiguilles de stibine quand on le maintient, pendant deux heures environ, dans un courant de sulfure de carbone.

Les divers oxydes de plomb, ainsi que le sulfate et le carbonate, soumis à un courant de vapeur de sulfure de carbone, à une température convenable, se transforment en galène très-nettement définie par la forme cubique qu'affectent les cristaux.

L'oxyde de cuivre, la malachite et l'azurite réduits préalablement en poudre fine se décomposent dans les mêmes conditions et se changent en pyrite jaune.

Enfin l'oxyde ferrique, l'oligiste et l'hématite, broyés et chauffés pendant deux heures environ dans un tube de porceaine à travers lequel on fait passer rapidement de la vapeur de lsulfure, se transforment en pyrite cubique. On reconnaît au microscope les diverses facettes du cube, et parmi les cristaux on découvre des facettes pentagonales appartenant au dodécaèdre et des facettes hexagonales provenant es troncatures du cube sur les arêtes.

III. — *Action du sulfure de carbone sur les oxydes alcalins.*

Les oxydes alcalins en présence du sulfure de carbone se transforment en sulfo carbonates. Quand on opère avec les dissolutions alcooliques, on obtient les éthyldisulfocarbonates; lorsqu'on se sert d'esprit de bois ou d'huile de pommes de terre pour dissoudre les alcalis, on donne naissance aux méthyls et amyldisulfocarbonates. Ces corps ont eté étudiés depuis fort longtemps par Couerbe et Zeise; d'autres composés du même genre ont été obtenus par MM. de la Prévostaye et Desains. J'ai produit les premiers d'une manière différente de celle qui servait jusqu'à présent à leur préparation, en employant le sulfure de carbone et les méthylate, éthylate et amylate de potasse. Ainsi, par exemple, une dissolution de sulfure de carbone et d'éthylate de potasse donne directement l'éthyldisulfocarbonate de potasse

$$2CS^2 + C^4H^5KO^2 = C^2S^4 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O \\ KO. \end{array} \right.$$

Digitized by Google

Dans chacun de ces cas il se produit un dégagement assez considérable de chaleur, et en abandonnant les dissolutions pendant quelques heures à l'évaporation spontanée, on peut recueillir des cristaux très-nets de ces divers sels.

IV. — *Action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque et les ammoniaques composées.*

En faisant passer un courant d'ammoniaque sec et de sulfure de carbone à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge et en disposant l'appareil de façon que les gaz viennent se condenser dans l'eau, on remarque que celle-ci se charge à la fois d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfocyanhydrique.

Lorsqu'on chauffe ensemble dans un tube fermé une dissolution alcoolique de gaz ammoniac et du sulfure de carbone, on obtient aussi de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique.

Ces réactions peuvent s'expliquer en admettant que dans un équivalent d'ammoniaque, les deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par deux équivalents du radical CS et que les deux équivalents de soufre naissant s'unissent à l'hydrogène naissant pour donner de l'acide sulfhydrique

$$2CS^2 + Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right. = Az \left\{ \begin{array}{l} CS \\ CS \\ H \end{array} \right. + 2SH.$$

L'éthylamine, en passant avec du sulfure de carbone à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, fournit par sa décomposition de l'acide sulfocyanhydrique et de l'hydrogène sulfuré; en outre le tube est tapissé à l'intérieur d'un dépôt brillant de charbon.

La réaction du sulfure de carbone sur l'éthylamine dans un tube scellé et chauffé au bain d'huile, mérite de fixer l'attention : elle offre une décomposition très-nette. En ouvrant le tube, l'hydrogène sulfuré en sort torrentiellement; en même temps, une odeur d'ail annonce la formation d'un composé sulfuré particulier, qui n'est autre chose que le sulfocyanure d'éthyle. C'est ce que montre d'ailleurs l'équation suivante :

Digitized by Google

$$2CS^2 + Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ H \\ H \end{array} \right. = Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ CS \\ CS \end{array} \right. + 2SH.$$

Pour m'assurer que ce corps était réellement de l'éther sulfocyanhydrique, j'ai pris une gouttelette huileuse, provenant de la distillation du produit brut, pour le transformer en sulfocyanure de potassium. En reprenant le résidu par l'alcool, j'ai obtenu un sel blanc, cristallisant en longues aiguilles, attirant l'humidité de l'air et donnant avec les sels ferriques une coloration rouge de sang.

L'aniline et la naphtylamine, chauffées avec du sulfure de carbone dans un tube de porcelaine à la température rouge, se décomposent aussi en laissant un abondant résidu de charbon brillant dans le tube, tandis que les acides sulfhydrique et sulfocyanhydrique passent à la distillation. Il est très-probable que dans un premier temps de la réaction il y a formation de sulfocyanure de naphtyle et de phényle; la chaleur décompose ultérieurement ces deux composés en acide sulfocyanhydrique et en charbon.

La décomposition de l'éthylamine dans un tube fermé au moyen du sulfure de carbone, m'a fait penser que celle d'un azoture à radical métallique devait s'effectuer d'une manière analogue. C'est avec l'azoture de mercure que j'ai pu réaliser cette transformation. Ainsi, après avoir mis dans un tube de verre un poids déterminé de précipité blanc de mercure, de l'eau et du sulfure de carbone, j'ai chauffé le tube, après l'avoir scellé à la lampe, pendant environ deux heures. Ouvert au bout de ce temps, il s'en est dégagé de l'hydrogène sulfuré; il s'y est formé un précipité noir et un liquide colorant en rouge de sang les sels ferriques. Cette réaction s'explique parfaitement par les deux équations suivantes:

$$CS^2 + Az \left\{ \begin{array}{l} Hg \\ H \\ H \end{array} \right. = Az \left\{ \begin{array}{l} Hg \\ CS \\ CS. \end{array} \right. + 2SH$$

$$Az \left\{ \begin{array}{l} Hg \\ CS \\ CS \end{array} \right. + SH = Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ CS \\ CS. \end{array} \right. + HgS$$

Il a dû d'abord se former du sulfocyanure de mercure et de l'hydrogène sulfuré ; ce dernier, en réagissant sur le sulfocyanure métallique, a dû le transformer en sulfure et donner naissance à une quantité correspondante d'acide sulfocyanhydrique.

En dirigeant les vapeurs de sulfure de carbone sur l'ammoniure de mercure chauffé légèrement dans un tube ouvert, j'ai obtenu une réaction analogue à la précédente. Le sulfure de mercure est resté dans le tube, et l'acide sulfocyanhydrique a été recueilli à l'extrémité postérieure de l'appareil dans une dissolution faible de potasse.

V. — *Action du sulfure de carbone sur les amides.*

Après avoir achevé les décompositions précédentes, j'étais curieux de connaître le résultat que l'on obtiendrait en traitant les amides par le sulfure de carbone, chauffés tous deux dans un tube fermé. J'ai chauffé à cet effet une dissolution d'acétamide avec le réactif indiqué. Malgré l'insolubilité des deux liquides, il y a eu décomposition quand le tube eut été porté à une température d'environ 140°.

Après l'ouverture du tube il est sorti beaucoup d'hydrogène sulfuré ; la liqueur fortement acide a manifesté l'odeur de l'acide acétique et a coloré les sels ferriques en rouge de sang intense. Il s'est donc formé à la fois de l'hydrogène sulfuré, de l'acide acétique et de l'acide sulfocyanhydrique, ainsi que l'équation suivante l'indique :

$$2CS^2 + Az\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 2HO = Az\left\{\begin{matrix} H \\ CS \\ CS \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2O \\ HO \end{matrix}\right\} + 2SH.$$

Si au lieu de prendre une dissolution aqueuse d'acétamide on prend une dissolution alcoolique de ce corps, on obtient dans les mêmes circonstances de l'éther acétique

$$2CS^2 + Az\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + \begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix} = Az\left\{\begin{matrix} H \\ CS \\ CS \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} C^4H^5O \\ C^4H^3O^2O \end{matrix}\right\} + 2SH.$$

Le radical acétyle vient se substituer à l'hydrogène de l'eau

Digitized by Google

pour engendrer l'acétate d'éthyle, en même temps que le radical CS vient se substituer aux deux équivalents d'hydrogène de l'acétamide. Le soufre naissant du sulfure de carbone s'unit aux deux équivalents d'hydrogène de l'amide pour donner naissance, comme dans les cas précédents, à l'hydrogène sulfuré.

La butyramide traitée de la même manière que l'acétamide a donné lieu à une transformation analogue : il y a eu production d'acide butyrique, d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfocyanhydrique.

D'après ces expériences, il est probable que les autres amides de la série des acides gras se décomposent de même en présence du sulfure de carbone.

J'ai opéré en outre avec la tartramide et la malamide, et j'ai obtenu dans chacun de ces cas, après l'ouverture du tube, un fort dégagement d'hydrogène sulfuré, une liqueur très-acide et colorant en rouge intense les sels ferriques. Ces résultats peuvent donc s'interpréter par des équations semblables à celles qui ont été indiquées plus haut.

VI. — *Action du sulfure de carbone sur les acides métalliques.*

La décomposition du sulfure de carbone par l'eau à une pression élevée étant possible, j'ai voulu m'assurer si les acides réductibles ou oxydes inférieurs subiraient cette transformation sous l'influence de l'hydrogène sulfuré naissant. J'ai opéré tantôt avec les acides libres, tantôt avec leurs sels alcalins ou métalliques.

Les chromates et bichromates ont été les premiers soumis à l'expérience. Leur réduction est facile, elle ne demandait pour être complète qu'une heure environ. On distinguait nettement dans l'intérieur du tube des grumeaux jaunes et un précipité vert : celui-ci n'était autre chose que l'oxyde de chrome ; les fragments jaunes étaient du soufre. La manière la plus simple d'expliquer ce fait est d'admettre la décomposition de l'eau. Par suite de la production d'hydrogène sulfuré, l'acide métallique est transformé en oxyde qui, n'ayant pas d'acide libre pour se dissoudre, se dépose sous forme de précipité plus ou moins abondant. Ainsi, par exemple,

$$2CrO^3KO + 3CS^2 + 6HO = Cr^2O^3 + 2KO + 3CO^2 + 3HO + 6S.$$



L'hypomanganate de potasse est plus facilement réduit que le chromate. Les acides métalliques en général sont décomposés de la même façon : ainsi le molybdate potassique se transforme en molybdate molybdique bleu, comme l'indique la formule

$$2MoO^3 KO + CS^2 + 2HO = MoO^3 MoO + CO^2 + 2HO + KO + 2S.$$

Les tungstate, titanate et vanadate alcalins se trouvent dans le même cas.

Les acides arsénieux et arséniques libres, ou combinés à la potasse, ont été transformés dans des tubes fermés à l'état de sulfures dans l'espace de deux heures au plus. La décomposition s'est également opérée en les chauffant dans un tube de porcelaine porté au rouge, à travers lequel j'ai dirigé de la vapeur de sulfure de carbone. Le sulfure d'arsenic s'est sublimé en partie à la fin du tube refroidi, une autre partie a été entraînée par le courant de la vapeur dans les flacons disposés à l'extrémité de l'appareil.

VII. — *Action du sulfure de carbone sur les acides iodique, bromique et chlorique.*

D'autres oxacides soumis à l'action du sulfure de carbone donnent lieu à diverses particularités, quand leurs réductions sont opérées dans des tubes scellés avec une dissolution aqueuse de leur sel potassique. L'acide iodique ou l'iodate potassique se transforme en acide iodhydrique ou iodure potassique; seulement il faut remarquer qu'il y a d'abord de l'iode en liberté, car l'hydrogène sulfuré, provenant de la double décomposition du sulfure de carbone par l'eau, agit sur l'acide iodique de la manière suivante :

$$IO^5 + 2SH = I + 2HO + SO^3 + S.$$

On reconnaît, en effet, dans l'intérieur du tube, de petits grumeaux de soufre et la coloration violette foncée du sulfure de carbone chargé d'iode libre.

Quand on porte à une température plus élevée le bain d'huile dans lequel plonge le tube, et surtout en prolongeant l'expérience, la coloration violette disparaît totalement et le liquide sulfocarbonique prend une couleur jaune paille. Cela s'explique

Digitized by Google

par la réaction d'un nouvel équivalent d'hydrogène sulfuré sur l'iode libre formant de l'acide iodhydrique et donnant lieu à un dépôt de soufre. Ce soufre se dissout dans le sulfure de carbone et lui communique une teinte jaune. Les deux équations suivantes rendent compte de la marche de l'expérience :

$$IO^5 KO + CS^2 + 2HO = I + CO^2 + SO^3 KO + 2HO + S.$$
$$IO^5 KO + 2CS^2 + 4HO = IH + 2CO^2 + SO^3KO + 2HO + SH + 2S.$$

L'acide bromique se décompose d'une façon tout analogue, car au bout de la première demi-heure, le liquide prend une teinte rouge-orange foncée à cause de la dissolution du brome dans le sulfure de carbone. Plus tard, cette couleur disparaît à cause de la formation de l'acide bromhydrique.

L'acide chlorique se transforme en acide chlorhydrique ; il est facile de voir par l'expérience que le chlorate potassique se change en chlorure.

$$ClO^5KO + 3CS^2 + 6HO = ClK + 3CO^2 + 6HO + 6S.$$

Les acides moins oxygénés se décomposent de la même manière. Voici par exemple ce que m'a donné l'acide hypochloreux.

$$ClOCaO + CS^2 + 2HO = ClCa + CO^2 + 2HO + 2S.$$

Après l'ouverture du tube, le liquide n'a plus la propriété de décolorer la teinture d'indigo et précipite en blanc le nitrate d'argent : ce qui prouve l'absence de l'hypochlorite et sa transformation en chlorure.

VIII. — *Action du sulfure de carbone sur l'acide nitrique.*

Quand on fait passer de la vapeur de sulfure de carbone et d'acide nitrique ordinaire à travers un tube de verre chauffé au rouge, on voit à l'intérieur une flamme blanc-bleuâtre ; dans la partie froide de l'appareil il se dépose du soufre. Parmi les gaz qui se dégagent il y a beaucoup de vapeurs rutilantes. L'eau à travers laquelle viennent barbotter les produits de la réaction est fortement acide et renferme beaucoup d'acide sulfurique.

En répétant l'expérience avec l'acide nitrique fumant, la réaction a été si vive au moment où s'est manifesté l'ignition,

Digitized by Google

que tout l'appareil a été brisé à la suite d'une forte détonation. La décomposition de l'acide fumant mélangé de moitié son volume d'acide ordinaire a pu se faire sans le moindre danger. Il n'y a là qu'un phénomène d'oxydation très-simple.

Si au lieu de faire agir le sulfure de carbone sur l'acide nitrique, on le fait arriver sur un nitrate, le phénomène est tout différent. Le nitrate de potasse par exemple chauffé jusqu'au rouge dans un tube de verre, se transforme en sulfocyanure de potassium et en sulfate de potasse en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique et des vapeurs rutilantes. L'équation suivante en rend compte.

$$3CS^2 + 3AzO^5KO = C^2AzSKS + 2SO^3KO + CO^2 + 2AzO^4.$$

La présence du sulfocyanure n'est pas difficile à constater. Il suffit de laver à l'alcool le tube dans lequel se fait la réaction pour dissoudre le nouveau sel. Après l'évaporation du dissolvant il reste de longues aiguilles que les sels ferriques colorent en rouge de sang.

IX. *Action du sulfure de carbone sur l'acide nitreux.*

L'acide nitreux en présence des bases alcalines ou métalliques se décompose par le sulfure de carbone de la même manière que l'acide nitrique. Cette décomposition se fait non-seulement quand les nitrites sont chauffés dans un courant de vapeur de sulfure, mais encore dans des tubes scellés. Ainsi après avoir chauffé à 160 degrés environ dans un tube fermé une dissolution de nitrite de potasse et de sulfure de carbone, j'ai vu qu'il s'était formé au bout de deux heures une quantité considérable de sulfocyanure de potassium.

Il s'est dégagé du tube après son ouverture un torrent d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique. Cette expérience peut se résumer par l'équation suivante :

$$AzO^3KO + 5CS^2 + 6HO = C^2AzSKS + 2SH + 6S + 4\,HO + 3CO^2.$$

Le nitrite de plomb se transforme en sulfocyanure de plomb.

Enfin le nitrite d'éthyle est décomposé en sulfocyanure d'éthyle. La présence de ce dernier corps est facile à constater.

Digitized by Google

X. *Action du sulfure de carbone sur les composés nitrés.*

J'ai fait voir dans un travail antérieur que plusieurs corps nitrés sont décomposés par le sulfure de carbone quand on chauffe dans un tube scellé à 160 degrés environ, une dissolution alcoolique des deux liquides. C'est ainsi que j'ai pu transformer la nitrobenzine en aniline, et la nitronaphtaline en naphtylamine. Les acides nitrobenzoïque, nitrocinnamique et picrique se réduisent également quand on prend leurs dissolutions alcooliques chargées d'ammoniaque. Il y a dans chacun de ces cas formation d'un dépôt abondant de soufre dans le tube. L'acide picrique par exemple se réduit très-facilement; au bout de deux heures, le liquide prend une teinte d'un rouge foncé. En versant le produit du tube dans une capsule, et en laissant la dissolution s'évaporer à l'air, le soufre se dépose.

Reprenant ensuite par l'eau, on dissout le picramate d'ammoniaque reconnaissable aux précipités colorés qu'il forme avec les diverses dissolutions métalliques.

XI. *Action du sulfure de carbone sur l'acide cyanique.*

L'acide cyanique à l'état de cyanate de potasse, d'ammoniaque ou de plomb, se décompose par le sulfure de carbone dans des tubes scellés à la lampe.

Ces sels sont transformés en sulfocyanures. Ainsi :

$$C^7AzOKO + CS^2 + 2HO = C^2AzSKS + 2HO + CO^2.$$

On pourrait croire que l'hydrogène sulfuré formé par l'action du sulfure de carbone sur l'eau, réagirait sur le cyanate pour le changer en sulfocyanure : il n'en est pas ainsi, car les dissolutions alcooliques de ces sels sont décomposées aussi facilement que leurs solutions aqueuses. L'action du sulfure de carbone est donc directe et l'on peut formuler la réaction par l'équation

$$C^2AzOKO + CS^2 = CO^2 + C^2AzSKS.$$

L'isomère du cyanate d'ammoniaque se décompose en sulfocyanure ammonique. Le cyanate de plomb se transforme en sulfocyanure d'une manière analogue. Je n'ai pu parvenir à réaliser la même décomposition avec le cyanate d'éthyle, mais en

Digitized by Google

chauffant ensemble ce mélange de cyanate de potasse, d'iodure d'éthyle et de sulfure de carbone, la décomposition a lieu d'une manière très-nette. Le tube se tapisse à l'intérieur de gros cristaux cubiques d'iodure de potassium; en l'ouvrant, l'acide carbonique se dégage par torrents; le liquide restant est du sulfocyanure d'éthyle. Cette réaction peut donc se traduire en équation de la manière suivante :

$$C^2AzOKO + C^4H^5I + CS^2 = C^2AzS\,C^4H^5S + IK + CO^2.$$

En opérant de même avec les iodures de méthyle, d'amyle et d'allyle en présence du cyanate de potasse et du sulfure de carbone, j'ai obtenu de la même manière les sulfocyanures de méthyle, d'amyle et d'allyle.

En remplaçant le cyanate de potasse par l'urée, isomère du cyanate d'ammoniaque, j'ai obtenu dans chacun des cas les sulfocyanures des radicaux organiques correspondants à leurs iodures; en même temps il s'est déposé dans l'intérieur du tube pendant l'expérience de belles cristallisations d'iodure ammonique.

Recherches sur la diffusion du fluor.

Par M. J. Nicklès, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

(SUITE ET FIN.)

A l'époque où je ne savais pas encore purifier l'acide sulfurique monohydraté et où je ne faisais qu'y soupçonner la présence du fluor, j'espérais obtenir des résultats plus nets avec l'acide sulfurique fumant que je comptais trouver exempt de ce métalloïde ; c'était à l'époque où j'opérais encore avec des lames de verre; les faits constatés à cette occasion me paraissent assez curieux pour mériter d'être rappelés, ils établissent d'ailleurs surabondamment l'action corrosive que des vapeurs ou des acides autres que le fluorhydrique peuvent exercer sur le verre.

On prépare une lame de verre de la manière indiquée et on s'en sert pour recouvrir un creuset de platine à moitié rempli d'acide sulfurique fumant et dans lequel on verse de l'eau distillée de manière à obtenir une élévation de température assez considérable ; on ferme aussitôt avec la lame de verre dont on

Digitized by Google

refroidit la face externe au moyen d'une couche d'eau; quand la température du creuset a baissé, on ajoute une nouvelle quantité d'eau, on referme et ainsi de suite jusqu'à ce que l'eau ajoutée à l'acide fumant, ne détermine plus de dégagement sensible de chaleur. Arrivée à ce point, l'opération est terminée; les figures tracées à la plume apparaîtront en creux, et seront parfaitement visibles à l'œil nu.

Ce résultat pourrait faire croire à la présence d'une notable proportion d'acide fluorhydrique dans l'acide sulfurique fumant; il est facile de prouver qu'il n'en est rien; car si l'on neutralise de cet acide par une base alcaline de manière à le transformer en sulfate, et qu'on soumette ce sel à l'action d'un acide capable de déplacer le fluorhydrique, la gravure produite n'est pas plus visible qu'elle ne le serait si l'acide déplaçant employé avait agi seul, c'est-à-dire qu'elle n'apparaît qu'à la faveur d'une légère couche d'humidité telle qu'en peut produire l'haleine.

Cependant, la corrosion occasionnée par l'acide sulfurique fumant, lorsqu'on l'étend d'eau et qu'on fait réagir sur une lame de verre les vapeurs qui se développent, est tellement forte qu'au premier abord on est tenté de l'attribuer à l'action de l'acide fluorhydrique. Dans les premiers temps, après m'être assuré qu'il n'en est rien, je pensais que cet effet devait être attribué aux vapeurs d'acide sulfurique. Aujourd'hui, je suis en mesure de prouver que la vapeur d'eau qui se dégage pendant la réaction suffit pour produire le phénomène; cette vapeur, au surplus, n'est pas acide, et d'ailleurs, voici une expérience facile à répéter et qui établit positivement le fait:

Qu'à la place de l'acide sulfurique fumant, on mette un fragment de chaux vive ou de baryte caustique et qu'on fasse arriver de l'eau en petite quantité et de manière à éviter un trop grand dégagement de chaleur; la vapeur qui se développe, venant à frapper contre la lame de verre préparée, y marquera sa trace, car après l'opération, qui ne dure pas plus d'un quart d'heure, les figures tracées sur la couche de cire deviendront apparentes sous l'influence de l'haleine; j'ai même rencontré certaines qualités de verre tellement impressionnables dans ces circonstances que les figures tracées apparaissaient aussitôt après l'enlèvement de la cire et demeuraient en permanence.

Digitized by Google

Pas plus que l'acide sulfurique ordinaire, l'acide fumant n'est exempt d'acide fluorhydrique, et cela doit être puisqu'aujourd'hui on a l'habitude d'introduire de l'acide monohydraté des chambres de plomb, dans les récipients dans lesquels on condense les vapeurs sulfuriques provenant de la distillation sèche du sulfate de fer.

On ne s'étonnera donc pas de voir la lame de quarz être impressionnée par les vapeurs que l'acide sulfurique dégage sous l'influence de l'eau seulement, la gravure sera bien moins forte et n'apparaîtra qu'avec le concours de l'haleine.

J'ai parlé ailleurs (1) de tentatives que j'avais faites à l'origine pour dépouiller l'acide sulfurique du fluoride hydrique qu'il peut contenir, je n'y reviens que pour donner le procédé définitif à l'aide duquel on peut réussir à peu de frais; ce procédé est fondé sur l'action que la chaleur exerce sur l'acide fluorhydrique lorsque l'acide sulfurique qui le contient est étendu d'eau, nous y avons fait allusion dans la première partie de ce mémoire : Voici le procédé :

Dans une capsule en porcelaine ou dans la panse d'une cornue privée de son col, on introduit l'acide sulfurique impur; et on l'étend de deux fois son volume d'eau. On place dans un bain de sable, ou mieux encore dans un bain composé soit de battitures, soit de limaille ou de copeaux de fer et de fonte; on chauffe jusqu'à ce que l'on remarque un léger mouvement dans l'intérieur du liquide, ou encore, jusqu'à ce que la main ne puisse plus supporter le contact de la partie du vase qui émerge du bain. On remplace l'eau à mesure qu'elle s'évapore et on ne laisse le liquide se concentrer que quand on juge que l'opération est terminée, ce qui peut être le cas au bout du second jour.

Il est bien entendu que cet acide n'est considéré comme bon qu'après avoir été dûment essayé. On comprend aussi que le sulfate de plomb et les autres impuretés que cet acide peut contenir ne gênent pas dans le cas particulier. Au reste, si l'on tient à s'en défaire, on est toujours libre de recourir aux procédés

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIV et XLV; *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXXII.

Digitized by Google

usités, seulement, dans ce cas, il est prudent de réserver pour la fin l'opération que nous venons de décrire, d'autant plus que le chloride arsénieux, les acides chlorhydrique ou sulfhydrique qui peuvent être en présence, seront expulsés conjointement avec l'acide fluorhydrique et en même temps que lui, sans qn'il faille pour cela des soins exceptionnels.

RECHERCHES SPÉCIALES.

III. *Du fluor dans les matières organiques.*

L'existence du fluor dans les os a été tour à tour affirmée et contestée. Annoncée, en 1805, par Morichini, elle fut successivement confirmée par Gay-Lussac, Berzélius, Erdmann. Contestée par MM. Girardin et Preisser, qui nièrent le fluor normal et considérèrent sa présence comme accidentelle, cette question fut de nouveau résolue affirmativement par M. Daubeny, M. Middleton, M. Wilson, et en dernier lieu par M. de Bibra.

Contrairement à ce qui se passe d'habitude, ces contradictions ne peuvent pas s'expliquer par la diversité des moyens d'investigation employés; un seul et même procédé a été mis en usage, celui de la gravure sur verre, procédé élémentaire qui ne manque pas de réussir lorsqu'on opère sur un fluorure ou sur de l'acide fluorhydrique.

A mon point de vue, ces divergences s'expliquent sans peine; ceux qui ont trouvé du fluorure opéraient avec un acide sulfurique fluorifère; tandis que l'acide employé par les autres était exempt de fluor ou en contenait assez peu pour que ce métalloïde pût s'échapper. C'était le cas d'intervenir avec les nouveaux moyens que je fais connaître ici :

Après m'être placé, autant que possible, dans les mêmes conditions que mes devanciers, opérant comme eux avec une lame de verre, me servant chaque fois de trente grammes de noir d'ivoire, j'obtins une gravure ou je n'en obtins pas, suivant que je faisais usage d'acide sulfurique fluorifère ou d'acide exempt de fluor.

Bien entendu que je n'ajoutai pas d'eau et que tout se passa à froid ou du moins sans le concours d'aucune chaleur d'emprunt.

Digitized by Google

Répétant ensuite l'expérience en employant toutes les précautions qu'une pratique de 18 mois m'avait fait connaître et en évitant de même les diverses causes d'erreur que nous connaissons maintenant, je ne fus pas peu étonné de ne plus rien obtenir du tout; je n'eus pas plus de succès en opérant sur une plus forte proportion de substance osseuse.

Bien que cette expérience mît pour moi hors de doute que la substance des os ne renferme pas 3 p. 100 de fluorure de calcium, comme l'affirme Berzélius, elle ne prouvait pas encore que le fluor fût absolument étranger à la charpente osseuse des mammifères. Elle prouvait seulement qu'il n'y en a pas en quantité appréciable dans 50 grammes de cette matière.

Les dimensions de mes creusets de platine et de mes plaques de quarz ne me permettant pas d'opérer directement sur plus de 50 grammes de matière première, je dus songer à arriver à ce résultat par une voie détournée. A cet effet, je fis dissoudre de la poudre d'os dans de l'acide chlorhydrique, et, avant de précipiter par l'ammoniaque, ce qui m'aurait restitué tout le phosphate neutre et, par conséquent, presque tout le volume primitif de la matière, j'ajoutai au liquide une certaine quantité d'acide acétique qui dissout très-bien le phosphate de chaux sans toucher au fluorure de calcium; traitant ensuite par l'ammoniaque de façon à ne pas neutraliser complétement le liquide, j'obtins un précipité que j'étais maître de rendre plus ou moins abondant en neutralisant plus ou moins complétement, et qui, s'il ne contenait que la quantité de phosphate nécessaire pour servir de véhicule, renfermait à coup sûr tout le fluorure.

Ce mode particulier de concentraction m'a permis de faire entrer dans mes creusets le produit d'un kilogramme de poudre d'os; cette fois aussi le résultat a été conforme à mon attente, la plaque de quarz était manifestement corrodée, bien que la corrosion ne fût pas assez forte pour être visible d'emblée.

1 *kilogramme de substance terreuse des os ne renferme donc pas* 2 *centigrammes de fluorure de calcium.*

Ce qui m'est arrivé avec les os, m'arriva avec le sang et avec l'urine, en opérant sur quelques kilogrammes seulement, je n'obtins rien; je ne réussis qu'en opérant sur de grandes quan-

Digitized by Google

tités. 30 litres de sang de bœuf étaient nécessaires pour donner une marque sensible de la présence du fluor (1); pour arriver à un résultat semblable avec l'urine humaine, il ne fallut pas moins de 45 litres de ce liquide.

Après avoir soumis ce liquide organique à l'évaporation dans un vase en métal, on incinéra le produit sec dans une capsule en fer battu, on réduisit en poudre et on fit digérer dans de l'acide chlorhydrique. Pour éviter un précipité trop volumineux qui, dans le cas particulier du sang, consiste principalement en oxyde de fer hydraté, on ajouta encore de l'acide acétique avant d'opérer la précipitation par de l'ammoniaque; le précipité à moitié desséché fut ensuite traité comme il vient d'être dit.

Du moment que, pour trouver du fluor dans des matières animales, il fallait opérer sur une si grande échelle, on comprend que je ne pouvais songer à pousser bien loin des recherches sur la salive ou la bile, car 60 grammes de salive humaine ne donnent pas encore de résultat, pas plus que 90 grammes de bile de bœuf.

Ce qui précède s'applique de tous points aux cendres végétales; en examinant celles-ci par le procédé de la lame de verre et de l'acide sulfurique qui n'a pas été purifié spécialement, on obtient une gravure avec moins de 10 grammes de cendres; au contraire, en se servant de lames de quarz et d'acide sulfurique exempt de fluor, 200 grammes de cendres ne laissent encore rien transpirer; pour arriver à un résultat, il faut opérer sur 800 grammes au moins.

J'ai fait un autre essai sur la cendre d'orge; l'orge elle-même avait été recueillie, à moitié carbonisée, parmi les épaves du grand incendie qui a dévoré, en 1855, la manutention de Paris, 1500 grammes de cendres ont laissé accuser une petite quantité de fluorure.

---

(1) M. Wilson assure avoir été plus heureux; avec 24 pintes (environ 12 litres) de sang de bœuf, il a obtenu une gravure sur verre tellement profonde qu'il a pu s'en servir comme avec une planche en cuivre. L'auteur n'ayant pas purifié d'une façon spéciale l'acide carbonique employé, ce résultat s'explique sans peine; le sang y est évidemment étranger.

Digitized by Google

Dans le cas de l'essai des cendres de plantes, il est également nécessaire d'appliquer mon mode de concentration par voie de précipitation fractionnée; tout le fluor de la matière se réunit au précipité formé en premier lieu, et si, comme je m'en suis assuré, on précipite à part les eaux-mères acides, le nouveau précipité ne donne plus aucun indice de fluor.

Du fluor dans les eaux potables.

Nous avons vu plus haut que c'est par les eaux potables que j'ai commencé ces recherches, auxquelles je fus de plus en plus entraîné par des résultats, en apparence très-satisfaisants. Les résultats négatifs qui vinrent plus tard renverser les faits que je considérais comme acquis n'étaient pas cependant de nature à me décourager, car s'il est vrai qu'il y a du fluor dans l'organisme animal, ainsi que dans les végétaux, les eaux de source et de rivière doivent en contenir.

Mais du moment où, après avoir perfectionné le procédé d'investigation, je ne trouvais plus de fluor dans le produit de l'évaporation de 200 litres des diverses eaux douces dans lesquelles auparavant les réactifs paraissaient en accuser abondamment, je ne pouvais plus songer à opérer directement sur ces eaux, les frais d'évaporation eussent été trop considérables. En conséquence, je m'adressai aux incrustations de chaudières, immenses résidus d'évaporation ne représentant toutefois que les substances salines peu solubles ou qui se précipitent à la suite d'une ébullition prolongée, car, on le sait bien, l'eau d'alimentation des chaudières à vapeur n'est jamais évaporée jusqu'à siccité.

De l'ensemble de mes expériences sur ce sujet, je puis conclure que ces incrustations contiennent en général des fluorures, bien qu'en petites quantités, car, souvent, il faut plus d'un kilogramme de ces dépôts pour obtenir une trace de fluor.

Le mode opératoire propre à mettre ces matières en état d'être examinées, a été décrit à l'occasion de l'essai des os et des cendres de plantes; je n'ai rien à ajouter, si ce n'est qu'avant d'attaquer cette substance par l'acide chlorhydrique, il faut la réduire en poudre.

Digitized by Google

Sur vingt-deux échantillons d'incrustations provenant de diverses contrées, celles fournies par l'eau de la Somme paraissent le plus riches en fluorures, 200 grammes de ces dépôts ont laissé apparaître de fortes traces de fluor ; ils m'ont été remis par M. Decharmes.

Au contraire, 500 grammes de dépôts provenant des eaux de la Deule, dans une chaudière de Lille, n'en ont pas donné de marques appréciables; il en a été de même de 500 grammes d'incrustations provenant d'un puits de Lille. Je dois ces dépôts aux soins de M. Pasteur.

Il est probable qu'en opérant sur une plus grande quantité de matière, on sera plus heureux, à en juger du moins par ce qui m'est arrivé avec des incrustations formées par l'eau de la Seine dans les générateurs de la machine à vapeur de la manufacture de tabacs de Paris. Deux kilogrammes de ces dépôts ne m'ont rien donné, 4 kilogrammes 500 grammes ont donné lieu à une gravure incontestable, sur la plaque de quartz. Ces dépôts étaient très-riches en sulfate de chaux.

A défaut d'incrustations de chaudières, on peut, avec succès, s'adresser aux dépôts calcaires que des eaux riches en carbonate de chaux forment, parfois, dans les tuyaux de conduite, après avoir été exposées à l'air et au soleil. C'est avec une concrétion de ce genre que j'ai opéré ; elle s'était formée rue de la Pépinière, à Nancy, dans un tuyau en fonte qui amène sur la place Stanislas l'eau des collines environnantes, après que cette eau a subi la radiation solaire en alimentant le château d'eau de la place de Grève.

Il a fallu 500 grammes de ce calcaire pour obtenir une indication de fluor.

Cette eau a été analysée en 1841 par Braconnot, qui y a trouvé 0gr245 de carbonate de chaux par litre. D'après cette donnée, les 500 grammes de concrétion que nous avons examinée représenteraient près de 2,500 litres d'eau. Mais si l'on songe qu'en circulant dans les tuyaux souterrains, cette eau potable n'a déposé qu'une très-minime partie de sa substance calcaire, que, de plus, ce dépôt a mis plusieurs années à se former, on comprendra que ce n'est pas par litre qu'il faut compter, mais par mètres cubes.

Digitized by Google

Par la même raison aussi, on n'admettra pas comme démontré que la petite quantité de fluorure de calcium que j'ai trouvée dans 500 grammes d'incrustation, représente tout le fluor contenu dans l'eau qui a passé par le tuyau de conduite pendant huit ou dix ans.

La seule conclusion à tirer de ce fait et de ceux du même ordre que j'ai indiqués dans la première partie de ce mémoire, c'est que, dans cette eau potable, il y a du fluor en petite proportion.

Ce que nous avons dit de cette concrétion, nous pouvons le dire des dépôts calcaires formés dans les chaudières à vapeur. Si l'incrustation produite par l'eau de Seine dans les chaudières et les bouilleurs de la manufacture des tabacs représentait tous les éléments fixes contenus dans cette eau, elle supposerait le concours d'environ 18,000 litres; elle en exigerait près de 28,000, si l'on ne considérait que la partie qui se dépose après une heure d'ébullition, et qui, pour l'eau de Seine, s'élève, d'après M. H. Deville, à 0,1648 par litre.

Aux diverses sources du fluor dont la recherche préoccupe M. Élie de Beaumont, dans son Étude sur l'utilité agricole et sur le gisement du phosphore (1), et dont une seule lui paraît certaine, celle du sol, on pourra donc ajouter celle des eaux de source et des eaux courantes.

Voici la liste des eaux potables dans lesquelles j'ai constaté la présence du fluor :

FLEUVES.	RIVIÈRES.	SOURCES.	PUITS.
Seine.	Meurthe.	Boudonville. (Meurthe.)	Metz.
Meuse.	Madon.	Laxou.	Nancy (3).
Moselle.	Sanon.		Strasbourg (4).
Somme (6).	Ill (Bas-Rhin) (2).		Lunéville.
			Paris (5).
			Amiens (6).

(1) *Moniteur universel*, 26 mars 1857 (nº 85).
(2) 3 kilogrammes formés dans les chaudières de l'usine de Grafenstadt.

Digitized by Google

Je devrais citer aussi les incrustations qui ne m'ont pas donné de résultats ; mais, comme je n'ai pas eu assez de matière à ma disposition, la question ne peut être considérée comme résolue, ni dans un sens, ni dans un autre. Par exemple, je n'ai rien trouvé dans 100 grammes d'incrustations formées par l'eau du Rhin, tandis que j'en trouve dans l'eau de l'Ill, son affluent; il est vrai que je n'ai rien trouvé non plus dans 100 grammes d'incrustations provenant de cette eau, tandis que j'ai réussi avec 3 kilogrammes.

Tout dépend donc de la quantité de matière première employée, et, sans trop forcer ces quantités, on réussira, j'en ai la conviction, avec toutes les eaux douces contenant du bicarbonate de chaux, et on confirmera la conclusion qui se dégage des résultats qui précèdent, savoir : que *le fluor est un élément constituant des eaux potables.*

V. *Du fluor dans les eaux minérales.*

La présence du fluor a été signalée dans plusieurs eaux minérales, depuis que Berzélius a reconnu l'existence de ce métalloïde dans celle de Carlsbad. Je n'entreprendrai pas de dresser la liste de ces eaux, ni celle des auteurs, d'autant plus que si on mettait entre les mains de ces derniers une lame de quarz et de l'acide sulfurique exempt de fluor, ils seraient sans doute fort embarrassés de confirmer leurs découvertes.

Et cependant le hasard peut les avoir bien servis, car, de l'examen que nous avons fait d'un grand nombre d'eaux minérales de diverses provenances, il faut conclure qu'elles renferment généralement du fluor, quoique dans des proportions variables.

---

(3) 3 kilogrammes des chaudières de la filature de Bon-Secours.

(4) Incrustations fournies par l'eau de puits de la manufacture des tabacs.

(5) Incrustations fournies par l'eau d'un puits de la rue Ménilmontant.

(6) Incrustations que je dois à l'obligeance de M. Decharmes, professeur au Lycée d'Amiens. L'eau de puits a été fournie par un puits artésien, foré à 25 mètres de profondeur.

Digitized by Google

Et ici, il ne s'agit plus d'opérer sur des résidus d'évaporation représentant des milliers ou des millions de litres d'eau minérale ; souvent il suffit d'un seul litre de ce liquide pour obtenir les indications du fluor ; l'eau de Contrexéville, celle d'Antogast, celle de Châtenois (Bas-Rhin) en fournissent un exemple.

Je n'ai rien à ajouter au procédé propre à mettre ces faits en évidence ; à cet égard, le lecteur est renseigné par ce qui précède.

Toutes les fois que je l'ai pu, j'ai opéré sur des matières d'une origine authentique, et quand il m'a fallu recourir au commerce, je ne me suis adressé qu'aux maisons sérieuses et méritant toute confiance.

L'eau minérale de Plombières m'a été envoyée par le docteur Turck. Celle de Niederbronn, par le médecin inspecteur, docteur Kuhn. Les diverses eaux de Vichy, ainsi que les incrustations dont il va être question, ont été recueillies par les soins si obligeants de M. Leroy, commissaire du gouvernement.

J'ai parlé des eaux minérales de Vichy, de Plombières et de Contrexéville (1); et j'ai fait voir que, à en juger par la quantité d'eau nécessaire pour impressionner la lame de quarz, l'eau de Contrexéville est la plus riche en fluor.

Avec le produit de l'évaporation d'un litre de cette eau, de celle d'Antogast ou de Châtenois, on obtient sur la lame de quarz, une marque visible sous l'influence de l'haleine ; quatre litres d'eau donnent une gravure permanente et visible d'emblée.

L'effet produit par un litre d'eau des trois premières est comparable à celui qu'on obtient avec quatre litres d'eau de Plombières et 8 litres d'eau de Vichy (source de Mesdames).

L'eau de Vichy (enclos des Célestins) paraît plus riche que celle de Mesdames.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, page 784, et *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XXXII, p. 50. Depuis lors, on a découvert un filon de spath fluor dans le bassin de Plombières ; ce filon est intercalé dans une roche de granite porphyroïde traversée par les sources qui alimentent l'établissement (V. *Comptes rendus*, t. XLVI juin 1858.)

Digitized by Google

Il y aurait beaucoup d'intérêt à comparer, sous le rapport de leur richesse en fluor, les eaux minérales de la même catégorie : de cet examen fait parallèlement avec les propriétés thérapeutiques de ces eaux, pourraient résulter pour la médecine des données utiles, malgré les proportions minimes de fluor que ces eaux renferment en général.

Sous ce rapport, les eaux alcalines gazeuses que j'ai examinées pourraient se classer de la manière suivante : Contrexéville, Antogast, Fachingen, Selters, Bussang, Ems, Spa, Vichy et enfin Soulzmatt, dont 10 litres ne donnent encore aucune trace de fluor.

Les concrétions calcaires que ces eaux peuvent occasionner fournissent souvent aussi des indications précieuses. J'en ai examiné deux, formées dans le bassin de Vichy, et qui m'ont été remises par M. Leroy. L'une d'elles s'est développée peu à peu, depuis 1853, autour de la buvette de la grande grille, au niveau de la flottaison de l'eau minérale. Cette concrétion est essentiellement calcaire. M. Bouquet, qui l'a examinée en 1853, y a trouvé 80 p. 0/0 de carbonate de chaux.

200 grammes de cette matière ont donné des marques très-apparentes de la présence du fluor.

Au contraire, je n'ai rien obtenu avec 500 grammes d'un fragment de calcaire, détaché de la cheminée d'ascension de la source de la grande grille. Ce fragment a été recueilli en 1853, à l'époque où le point d'émergence de cette source a été abaissé.

C'est ici le lieu de parler de l'eau de mer, à cause des rapports qu'on lui attribue avec certaines eaux minérales, rapports qui paraissent bien intimes, puisque MM. Figuier et Mialhe ont conseillé de préparer certaines eaux minérales d'Allemagne, telles que celles de Hombourg ou de Wiesbade, avec de l'eau de mer (1).

M. Forchhammer, qui s'est occupé de cette question, ainsi que M. Wilson, a trouvé du fluor en quantité sensible dans 50 litres d'eau de la mer du Nord (2).

---

(1) *Journal de pharmacie*, 3e série, t. XIII, p. 401.
(2) *L'Institut*, 1849, p. 317.

Digitized by Google

Au début de mes recherches, alors que je ne connaissais pas encore les causes d'erreur qui entachent le procédé, j'ai trouvé également du fluor dans l'eau de la mer, il m'en fallait pour cela moins de 50 litres. Aujourd'hui, je n'en trouve plus et je défie d'en trouver dans 300 litres.

C'est, en effet, sur 300 litres d'eau de l'Alantique que j'ai opéré. Cette eau se trouve dans le commerce ; puisée à l'ouest de la France, elle est réduite, par évaporation, environ au soixante-dixième de son volume, introduite, à l'état de bouillie, dans des pots en grès d'environ 3 litres et expédiée en cet état. Ces produits d'évaporation sont employés pour bains. Un pot contient le résidu de 150 litres d'eau de mer.

Le contenu d'un pot pareil fut mis à digérer avec de l'acide chlorhydrique, qui n'a dissout que les matières autres que le chlorure de sodium, le résidu fut lavé avec cet acide, et les dissolutions réunies ayant été traitées par le procédé décrit ci-dessus, le précipité définitif, censé contenir le fluorure de calcium, fut examiné au moyen de l'acide sulfurique *exempt de fluor.* La lame de quarz n'offrit pas la plus légère trace de corrosion.

Dans une autre opération, on doubla la proportion de matière première. Deux portions représentant 300 litres d'eau de l'Atlantique, furent traitées comme précédemment, avec tout aussi peu de succès.

Enfin, dans la crainte que le fluorure n'ait pu échapper à l'action de l'acide chlorhydrique, parce qu'il aurait pu être masqué par la grande quantité de sel marin, je repris par l'eau le résidu du traitement par l'acide chlorhydrique ; après que j'eus enlevé tout ce qui est soluble, j'attaquai de nouveau le résidu par l'acide chlorhydrique, je réunis les liquides qui furent précipités partiellement par l'ammoniaque à l'aide de ma méthode ; le résultat fut et demeura négatif.

Il n'y a donc pas de fluor, en quantité appréciable, dans 300 litres d'eau de mer.

Est-ce à dire que cette eau n'en renferme pas du tout? Ce serait sans doute bien hasardé, puisque des affluents de l'Atlantique en contiennent. La question pourra être définitivement vidée par les chimistes en état de se procurer des incrustations formées par l'eau de mer ; nul doute qu'il n'en soit de cette

Digitized by Google

dernière comme des eaux potables; elle contient des fluorures, mais en proportions très-restreintes.

En est-il de même des eaux minérales riches en chlorure de sodium? Nous avons déjà vu que 4 litres d'eau de Plombières renferment des fluorures en quantités sensibles.

Nous en dirons autant de l'eau de Hombourg dont il suffit de 2 litres, de celle de Châtenois dont il ne faut qu'un litre, pour obtenir la réaction caractéristique du fluor.

Si donc l'eau de la mer se rapproche de certaines eaux minérales par la salure, et par les sels de chaux et de magnésie, la comparaison doit se borner là; car elle en diffère par des substances dont on ne peut indiquer ni le rôle chimique, ni le rôle physiologique, et qui, en si petites quantités qu'elles s'y trouvent, doivent avoir, néanmoins, leur but tracé.

Voici les *eaux minérales* dans lesquelles j'ai reconnu la présence du fluor, j'ajouterai qu'aucune de ces eaux n'a exigé plus de 6 litres pour donner lieu à la réaction cherchée.

Eaux minérales.

Antogast.
Bussang.
Celles-les-Bains (Ardèche).
Châtenois (Bas-Rhin).
Contrexéville.
Ems.
Fachingen.
Geilnau.
Hombourg.
Niederbronn.
Petersthal.
Plombières.
Pullna.
Rippoldsau.
Saidschutz.
Selters.
Soultzbad (Bas-Rhin).
Spa.
Vichy, source de Mesdames.
— enclos des Célestins.
Weilbach.

Je n'ai pas trouvé de fluor dans 10 litres d'eau de Soultzmatt (Haut-Rhin), mais je suis persuadé qu'on n'a qu'à opérer sur une plus grande quantité de matière première pour réussir.

VI. *Rapport entre les fluorures et les phosphates naturels.*

D'après ce qui précède, on peut s'attendre à trouver le fluor dans beaucoup de roches et de minéraux formés par voie

Digitized by Google

aqueuse. Dans ces derniers temps, et sur la foi des indications de l'ancien procédé, on a admis la présence du fluor dans un certain nombre de minéraux silicatés qui probablement en sont exempts. On en a pensé de même de toutes les eaux carbonatées naturelles, se fondant sur ce qu'on a obtenu sur des lames de verre, les réactions du fluor avec quelques grammes seulement des path et d'arragonite. Nous avons fait justice de cette assertion au commencement de ce mémoire, et sans pouvoir affirmer qu'il n'y a pas de fluor dans les divers calcaires, cristallins ou terreux, marbres ou roches stratifiées, car tout est dans tout, il est certain que nous n'en avons pas rencontré une trace dans 6 kilogrammes de marbre blanc, qui ont exigé 15 litres d'acide chlorhydrique pour être décomposés et mis en dissolution.

Par contre, j'ai obtenu des résultats affirmatifs avec du calcaire olithique provenant des collines de Dommartemont, aux environs de Nancy; j'ai réussi de même avec de la pierre à bâtir employée dans les constructions de Paris et provenant, comme on sait, des terrains tertiaires.

Ce fait, d'ailleurs, ne surprend pas, quand on se rappelle les résultats concernant les eaux potables et les eaux minérales, qui toutes renferment des proportions plus ou moins grandes de fluor en même temps que de bicarbonate de chaux.

Ce résultat confirmatif du point de vue qui m'a engagé dans la voie de recherches qui fait l'objet de ce travail, peut être mis à côté de faits constatés par M. Daubeny (1), au sujet d'une sorte d'affinité qui existerait entre les phosphates et les fluorures, si bien que tout phosphate naturel renfermerait une proportion plus ou moins grande de ces derniers.

Il y a du vrai dans cette assertion, qui trouve une première confirmation dans ce qui a été dit plus haut au sujet du phosphate calcaire de la charpente osseuse. En voici encore une autre tirée de l'examen de coprolithes provenant des gisements qu'on a découverts dans la Meuse et dans les Ardennes.

Ces coprolithes contiennent de 47 à 50 pour 100 de phosphate

(1) Voir le Mémoire de M. E. de Beaumont dans le *Moniteur universel* du 26 mars 1857.

Digitized by Google

de chaux tribasique. 500 grammes de ces nodules, représentant environ 250 grammes de phosphate, ont bien nettement gravé la lame de quarz, ce qui prouve que ces nodules sont bien plus riches en fluor que ne l'est la substance osseuse.

S'il est vrai que le fluor accompagne généralement le phosphate de chaux, il est vrai aussi qu'il accompagne également le bicarbonate de cette base, et, vraisemblablement, les calcaires qui en dérivent. Il est probable qu'il y a une liaison intime entre ces deux ordres de faits, car les eaux riches en bicarbonate de chaux contiennent également des traces de phosphate, sans doute tenu en dissolution à la faveur de l'acide carbonique.

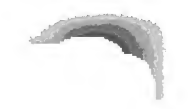
J'ai, en effet, reconnu, au moyen du molybdate d'ammoniaque, la présence de l'acide phosphorique dans tous les résidus d'évaporation et toutes les incrustations de chaudières, sur lesquels j'ai opéré dans le courant de ces recherches.

Pareil fait a été constaté sur les différents calcaires de la nature ; dès 1849, j'ai fait (1) une observation analogue sur la pierre à bâtir tirée des carrières de Clamart, à une époque, par conséquent, à laquelle le molybdate d'ammoniaque n'était pas encore connu comme réactif pour l'acide phosphorique.

La présence des fluorures dans les eaux contenant du bicarbonate de chaux, de même que dans celles qui renferment des phosphates, me paraît tenir à une seule et même cause, à l'acide carbonique ; si, ainsi que l'a fait voir M. Dumas, c'est dans l'action dissolvante exercée par cet acide sur les phosphates, qu'il faut chercher un élément de fertilisation employé par la nature, on peut ajouter que c'est aussi lui qui constitue un dissolvant du fluorure de calcium ; j'ai, en effet, reconnu, d'une part, que l'eau saturée d'acide carbonique dissout plus de fluorure de calcium que ne le fait l'eau pure, et, d'autre part, que ce fluorure peut même être dissout par le bicarbonate de chaux.

---

(1) *Comptes rendus des travaux de Chimie*, par Laurent et Gerhardt, 1849, et *Annuaire de Chimie*, par Millon, Reiset et J. Nicklès, 1850, p. 227.



Digitized by Google

CONCLUSIONS.

De l'ensemble de mes recherches, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Il y a du fluor dans le sang, en très-petites quantités.

2° Il y en a dans l'urine.

3° Il y a du fluor dans les os, mais beaucoup moins qu'on ne l'a dit; d'après Berzélius, 100 grammes de matière calcaire des os contiennent 3 grammes de fluorure de calcium ; dans le mémoire, on constate qu'il y a, à peine, 0,05 de ce fluorure dans un kilogramme de matière calcaire.

4° Les sources où l'organisme animal puise le fluor dont il peut avoir besoin, sont :

a. Les eaux potables;

b. Les substances végétales; les unes et les autres contiennent du fluor en proportions tellement restreintes, que, pour en obtenir des traces, il faut opérer sur *un* kilogramme, au moins, de cendres, et sur le produit de l'évaporation de quelques mille litres d'eau ;

c. Accidentellement aussi, l'organisme peut emprunter du fluor aux eaux minérales, qui contiennent toutes, des fluorures en très-forte proportion, si on les compare aux eaux potables ;

d. Cette circonstance pourrait expliquer l'efficacité de certaines eaux minérales faiblement minéralisées, telles que les eaux de Plombières, du Mont-d'Or, de Soultzbad, etc.

5° L'eau de la Seine, prise à Paris, est une de celles qui renferment le moins de fluorures.

6° L'une des eaux fluviales de France les plus riches en fluorures est celle de la Somme, prise à Amiens.

7° Les diverses eaux minérales ne sont pas également riches en fluorures; les plus riches de celles que j'ai examinées sont : l'eau de Contrexéville, d'Antogast, de Rippoldsau, de Geilnau et de Châtenois (Bas-Rhin).

Un litre de ces eaux suffit pour donner des marques non équivoques de la présence du fluor.

8° Au contraire, l'eau de mer (Atlantique) n'en contient pas

Digitized by Google

en proportion sensible dans 300 litres. Ce fait établit donc une différence bien tranchée entre cette eau et les eaux minérales qui ont de l'analogie avec l'eau de la mer.

9° La loi de la diffusion du fluor dans l'écorce terrestre peut se formuler ainsi : *Il y a du fluorure de calcium dans toutes les eaux qui renferment du bicarbonate de chaux, il peut y avoir du fluor dans les roches et les minéraux qui se sont formés par voie de sédiment.*

Quant à la manière de mettre ces faits en évidence, il résulte de ce qui est dit dans le mémoire que :

10° Le procédé classique pêche par deux points essentiels, et conduit à faire admettre du fluor là où il n'y en a point. Cela tient :

a. A l'action que l'acide sulfurique peut lui-même exercer sur le verre.

b. A de petites quantités d'acide fluorhydrique que cet acide peut contenir.

11° Dans le courant de mes recherches, ces causes d'erreur ont été éliminées.

a. En remplaçant la classique lame de verre par une lame de cristal de roche.

b. En employant un acide exempt d'acide fluorhydrique.

12° L'acide employé de préférence pour rechercher la présence des fluorures, est le sulfurique que l'on purifie en l'étendant d'eau et l'exposant pendant quelque temps à une température de 150 à 180°.

13° Le dissolvant que j'emploie est l'acide chlorhydrique, que, avec quelques soins, on peut trouver exempt de fluor dans le commerce.

Dans le mémoire, j'indique les circonstances dans lesquelles un pareil acide chlorhydrique se produit dans la grande fabrication.

14° Tous les dosages, portant sur du fluor et opérés avec le concours de l'acide sulfurique, doivent être refaits.

15° Bien des substances sont réputées fluorifères, sans cependant contenir du fluor; le fluor qu'on a trouvé parmi les produits de leur décomposition, a été introduit par les réactifs, et notamment par l'acide sulfurique employé.

Digitized by Google

Note sur la recherche de l'iode par l'amidon.

Par MM. O. Henry fils et E. Humbert, docteurs en médecine.

Depuis que MM. Gaultier de Claubry et Colin (1) ont signalé l'amidon comme l'un des réactifs les plus sensibles de l'iode, bien des recherches ont été faites sur les moyens les plus certains de développer et de fixer la coloration bleue de l'iodure d'amidon.

Quand il s'agit de décomposer un iodure, le chlore est, sans aucun doute, le réactif le plus délicat, celui qui déplace le plus facilement l'iode de ses combinaisons; l'emploi du chlore a sur celui des acides l'avantage d'oxyder et de rendre stables certains composés qui, mis en liberté par les acides, détruiraient infailliblement l'iodure d'amidon. Les sulfures et les sulfites sont surtout susceptibles de produire cet effet.

Ce fait a été constaté, dès 1825, par M. Balard; il se trouve relaté dans les *Annales de physique et de chimie* de cette même année (2).

Malheureusement, le chlore, si on l'emploie en léger excès, est en même temps le réactif le plus prompt à faire disparaître les résultats qu'il aurait produits, s'il n'eût été ajouté qu'en proportion suffisante. — Cet inconvénient a pour ainsi dire fait bannir le chlore dans la recherche de l'iode.

Nous n'entreprendrons pas de faire la nomenclature de tous les procédés tour à tour proposés pour reconnaître l'iode. C'est un des corps sur lequel s'est le plus exercé la sagacité des chimistes.

M. Leconte, dans une excellente monographie (3), a exposé

(1) *Annales de Chimie*, 1814, t. XC, p. 87.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 1825, t. XXVIII, p. 178.

(3) *Annal. de la Société d'hydrologie médicale*, 1858, t. IV, p. 385.

Ce travail fut entrepris au sujet de la discussion soulevée depuis quelques années à propos de la présence de l'iode dans l'eau de Vichy. Il avait été confié à une commission choisie dans le sein de la société d'hydrologie, et composée de MM. Bouquet, Chevallier, Gerdy, O. Henry père, O. Henry fils, Lefort, Leconte rapporteur. A cette commission on pria de s'adjoindre M. le professeur Chatin.

Digitized by Google

toutes les méthodes usitées dans ce cas d'analyse, et il en a fait une très-saine et très-loyale appréciation.

Celle que nous venons proposer permet de faire naître de nouveau la teinte de l'iodure d'amidon dans le cas où un excès de chlore l'aurait détruite. Cette circonstance se présente, pour ainsi dire, toutes les fois que l'iode n'existe qu'en proportion infinitésimale dans la solution sur laquelle on opère.

Notre procédé a pour bases les principes suivants :

1° Un excès de chlore transforme, en présence de l'eau, l'iode en acide iodique sans action sur l'empois d'amidon.

$$5Cl + I + 5HO = 5HCl + IO^5.$$

2° En présence de l'amidon et du zinc, l'acide iodique et les iodates solubles donnent immédiatement naissance à la coloration bleue caractéristique de l'existence de l'iode à l'état libre.

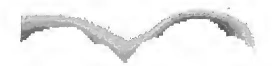
$$IO^5 + 5Zn = 5ZnO + I.$$

3° Si dans la liqueur il se trouve un excès de chlore libre en même temps que les corps précédents, le zinc ne détermine plus la formation de l'iodure d'amidon ; mais l'hydrogène à l'état naissant transformant le chlore libre en acide chlorhydrique, et l'acide en eau et iode libre, fait apparaître la coloration bleue.

$$Cl + IO^5 + 6H = 5HO + HCl + I.$$

4° En présence de l'iodure de cyanogène et de l'amidon, l'hydrogène naissant produit de l'acide cyanhydrique et met l'iode en liberté. — Nous devons ici rappeler que nous avons dernièrement proposé une méthode pour reconnaître et même doser l'iode et le brome, méthode qui consiste à transformer ces métalloïdes en iodure et bromure de cyanogène reconnaissables à des caractères physiques et chimiques bien déterminés (1).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1857, t. XLIV, p. 634; *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, 1857, t. XXXII, p. 401; *Annales de la Société d'hydrologie médicale*, 1856, t. III, p. 332-460.



Digitized by Google

Partant de ces données bien constatées par l'expérience, nous opérons de la manière suivante quand nous avons à rechercher la présence de l'iode, soit dans l'acide iodhydrique, soit dans un iodure alcalin, soit dans l'iodure de cyanogène, soit même dans l'acide iodique ou un iodate.

On ajoute à la liqueur que l'on essaye de l'empois d'amidon et de l'eau chlorée sans craindre d'en employer un excès. La teinte bleue, indice de la présence de l'iode, n'apparaît pas en général si l'iode n'existe qu'en minime quantité. Dans ce cas on projette un fragment de zinc dans le liquide, puis on y laisse tomber une ou deux gouttes d'acide sulfurique pur. Si l'iode s'y rencontre même en très-faible proportion, on verra au bout de 15 ou 20 minutes le liquide se colorer en rose ou en bleu plus ou moins foncé selon la proportion du métalloïde.

Voici un fait à l'appui de la sensibilité de ce mode d'analyse. — On laisse tomber dans 200 grammes d'eau pure une goutte d'une solution peu concentrée d'iodure de potassium. On verse dans un tube d'essai fermé à l'une de ses extrémités, 5 ou 6 grammes de ce liquide. On l'additionne successivement d'empois, d'amidon et d'eau chlorée. Quelque précaution que l'on prenne en versant ce dernier réactif, aucune coloration ne se manifeste. — On ajoute un fragment de zinc et une goutte d'acide sulfurique. — Vingt minutes après, la liqueur est manifestement rosée. L'intensité de la teinte augmente pendant 15 à 20 minutes en tournant au lilas, puis franchement au violet bleuâtre. Le lendemain, c'est-à-dire 10 à 12 heures plus tard, la nuance persistait encore tout en ayant légèrement faibli. Après 48 heures, l'amidon nageait à la surface du liquide conservant encore une teinte rose faible, mais cependant facilement appréciable.

Dans les circonstances où nous opérons, l'hydrogène naissant ne détruit donc qu'avec une excessive lenteur l'iodure d'amidon dont il avait d'abord déterminé la formation.

Cinq à six centimètres cubes d'eau distillée traités simultanément par les mêmes réactifs, n'ont donné aucun indice de la présence de l'iode. C'est une contre-épreuve qu'il est bon de ne pas négliger; elle indiquerait l'existence de l'iode dans les réactifs.

Digitized by Google

Lorsqu'on veut reconnaître l'iode dans sa combinaison avec le cyanogène, on dissout les cristaux dans quelques gouttes d'eau distillée, et on traite la dissolution par l'empois d'amidon, le zinc et l'acide sulfurique. Presque immédiatement, la coloration se manifeste avec plus ou moins d'intensité. Il est inutile d'ajouter d'abord la solution aqueuse de chlore.

Nous dirons en terminant cette note que nous n'aurions pas voulu après tant d'autres chimistes décrire un nouveau procédé pour reconnaître l'iode, si ce procédé ne nous avait paru réunir à une grande sensibilité une simplicité qui le rend si facilement applicable. Quoi de plus simple que d'ajouter dans un liquide, où le chlore n'aura produit aucun phénomène de coloration, un fragment de zinc et de l'acide sulfurique? On a ces réactifs sous la main dans tous les laboratoires.

Des nitrosulfures doubles de fer.—Emploi de ces nouveaux sels pour constater la pureté du chloroforme.

Par M. Roussin, pharmacien, aide-major au Val-de-Grâce.

Tout ce qui a trait à la pureté des médicaments ne peut être d'un faible intérêt pour le pharmacien. Cet intérêt s'accroît encore lorsqu'il porte sur une substance fréquemment employée dans la pratique chirurgicale et que le médecin prescrit journellement : nous voulons parler du chloroforme. Nous n'insisterons pas ici sur la nécessité de bien préparer ce liquide. Plusieurs exemples fort regrettables sont venus prouver au praticien l'importance de produits bien purifiés.

Au début, le chloroforme se préparait avec de l'eau alcoolisée et du chlorure de chaux. Le produit brut renfermait beaucoup de chlore, des produits chlorés et de l'alcool non transformé; il était du reste peu abondant et d'une purification difficile. A l'inhalation il devait produire et produisit en effet quelques effets fâcheux. M. Soubeiran à qui l'on doit la découverte du chloroforme modifia heureusement le procédé en ajoutant de la chaux aux matières réagissantes. A partir de ce moment le chlore et les produits chlorés disparurent presque entièrement. Le chloroforme renfermait encore de l'alcool et la puissance anes-

Digitized by Google

thésique du médicament toujours diminuée échappait de la sorte aux tentatives d'un dosage régulier et déconcertait l'opérateur par l'imprévu de ses variations. Tant que le chloroforme fut préparé dans l'officine du pharmacien, cet inconvénient ne se présenta guère et les lavages à l'eau ne laissaient dans le produit que des traces d'alcool. Cette période dura peu. Les fabriques de produits chimiques livrèrent à la pharmacie du chloroforme qui bien préparé dans l'origine, renferma bientôt de grandes quantités d'alcool, d'esprit de bois ou d'éther. Les deux premiers ne pouvaient provenir que d'un lavage insuffisant ou d'une addition frauduleuse; l'éther était toujours l'œuvre de la fraude. Des accidents et des mécomptes survinrent, et l'on chercha à déceler dans le chloroforme la présence de ces produits. Plusieurs procédés encore en usage furent appliqués à reconnaître ces fraudes.

Un mélange d'alcool et de chloroforme devient opalin lorsqu'on l'agite avec de l'eau. Le chloroforme diminue de volume. Ce moyen fait facilement reconnaître d'assez fortes proportions d'alcool : il reste impuissant sur des mélanges où l'alcool n'est plus qu'en faible proportion.

Il est possible de faire un mélange d'eau et d'acide sulfurique dans des proportions telles que sa densité soit de très-peu inférieure à celle du chloroforme pur. Ce dernier pourra seul tomber au fond du mélange : l'alcool, l'esprit de bois ou l'éther diminuent la densité spécifique du chloroforme et dans ce cas il surnage. Ce procédé est peu pratique : au contact de l'eau acidulée, l'alcool contenu dans le chloroforme peut se dissoudre rapidement et le chloroforme purifié par ce contact peut finir par tomber au fond du mélange acide, et tromper l'opérateur.

On a proposé d'additionner le chloroforme suspect d'acide chromique, qui, sans action sur ce liquide pur, se décompose au contact de l'alcool ou de l'éther. Cette réaction théoriquement vraie ne donne en réalité aucun bon résultat. C'est à peine si par ce moyen il est possible de reconnaître un dixième d'alcool dans le chloroforme.

Nous venons de découvrir une nouvelle classe de sels, appelés nitrosulfures doubles de fer dont presque tous les représentants

Digitized by Google

jouissent d'une propriété fort curieuse. Ces corps parfaitement cristallisés se dissolvent dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, mais sont absolument insolubles dans le chloroforme pur. Dès que le chloroforme renferme de l'alcool, de l'esprit de bois ou de l'éther, la dissolution s'effectue et se traduit par une coloration intense. Tous les nitrosulfures en effet possèdent un pouvoir colorant extrêmement considérable; 5 centigrammes peuvent communiquer à deux litres d'eau la coloration de l'eau-de-vie ordinaire. La sensibilité de ce réactif est telle qu'un millième d'alcool, d'esprit de bois ou d'éther contenus dans le chloroforme peut être facilement accusé. Nous avons essayé de la sorte divers chloroformes du commerce. Nous en avons trouvé qui contenaient des quantités d'alcool vraiment fabuleuses; d'autres qui ne présentant pas la plus légère opalinité avec l'eau devenaient presque noirs avec les nitrosulfures. Un ou deux seulement nous ont présenté une pureté satisfaisante.

L'essai est facile à faire : on prend un tube fermé par un bout ou un petit flacon à l'émeri, on y introduit le chloroforme puis quelques centigrammes de nitrosulfure; on agite et on laisse déposer une minute. Le chloroforme s'il est pur ou seulement humide reste limpide comme de l'eau. S'il contient de l'alcool, de l'éther ou de l'esprit de bois il prend une teinte foncée qui varie avec la proportion de ces substances, mais qui demeure encore parfaitement appréciable lors même qu'elles ne figurent au mélange que dans la proportion d'un millième. Un chloroforme souillé d'alcool ou d'esprit de bois et que l'on agite avec de l'eau à plusieurs reprises ne prend plus aucune coloration avec les nitrosulfures.

De tous les nitrosulfures doubles de fer celui dont nous recommandons particulièrement l'emploi est le binitrosulfure de fer comme le plus facile à préparer.

Pour l'obtenir il suffit de mélanger deux solutions, l'une d'azotite de potasse, l'autre de sulfhydrate d'ammoniaque, puis de faire tomber dans ce mélange et en agitant sans cesse une solution de protosulfate de fer. On arrête l'addition du sel de fer lorsque le mélange ne conserve plus qu'une légère réaction alcaline. On porte à l'ébullition, et l'on évapore à siccité au bain-marie. Le produit est alors traité par l'éther alcoolisé et jeté

Digitized by Google

sur un filtre. Par l'évaporation du liquide, il reste des cristaux prismatiques de binitrosulfure de fer qu'il est bon de laver avec de l'eau ammoniacale dans laquelle ils sont insolubles. Le produit est alors desséché à l'air libre ou sur des doubles de papier buvard et conservé dans un flacon.

Ce corps peut être envisagé comme une combinaison de sulfure de fer de bioxyde d'azote et d'acide sulfhydrique. Sa formule est FeS, AzO^2, $Fe^2 S^3 AzO^2$, SH. Il touche aux cyanures doubles de fer par ses allures chimiques et l'état latent de la molécule du fer, aux nitroprussiates par un mode de génération parallèle et un groupement tellement analogue qu'il est possible de passer de l'une à l'autre série par une simple substitution.

Sur un nouveau procédé de titrage des liqueurs acidimétriques ou alcalimétriques.

Par L. Grandeau.

Les difficultés que présente la préparation de liqueurs alcalines normales d'un titre certain et d'une pureté absolue nous ont fait rechercher un moyen à la fois plus simple et plus sûr d'établir le titre d'un acide sans recourir aux solutions *normales* de potasse ou de soude. La méthode que nous proposons repose sur l'emploi du carbonate de chaux pur pour le titrage des acides. Le carbonate de chaux possède sur la soude et la potasse caustiques et sur le carbonate de soude deux avantages incontestables : la facilité avec laquelle on peut l'obtenir chimiquement pur (1) et son inaltérabilité. De plus l'emploi de ce com-

(1) Il faut dissoudre du marbre blanc dans l'acide chlorhydrique, amener à sec et calciner dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'on ait décomposé un peu de nitrate de chaux et formé de la chaux caustique à la surface, reprendre par l'eau distillée et faire bouillir la liqueur trouble pendant quelque temps ; on filtre à travers du papier d'analyse et on verse la dissolution froide dans du carbonate d'ammoniaque concentré et en excès. On décante et on lave longtemps à l'eau chaude sur un entonnoir obstrué par une mèche de coton. S'il restait du nitrate d'ammo-

Digitized by Google

posé pour le titrage des liqueurs acides permet de faire usage des acides du commerce.

Pour titrer un acide, on opère de la manière suivante : Supposons qu'il s'agisse de déterminer la richesse de l'acide chlorhydrique du commerce. On prend un volume déterminé de l'acide à essayer; soit 100 cent. cubes, par exemple, on l'étend d'eau de manière à former un litre. On pèse 2 gram. 500 de carbonate de chaux pur et desséché au bain de sable, on les introduit dans un matras à fond plat et à large ouverture, puis, à l'aide d'une pipette graduée, on verse dans le ballon 10 cent. cubes de la liqueur chlorhydrique ; dès que l'effervescence a disparu, on ajoute encore 10 cent. cubes de la liqueur, et l'on recommence cette opération jusqu'à ce que le carbonate de chaux soit entièrement décomposé. On note le nombre de centimètres cubes employés ; supposons qu'il soit ici égal à 80; on verse dans un autre vase une quantité de liqueur chlorhydrique égale à celle qu'on a employée pour dissoudre le carbonate de chaux, et l'on colore les deux liquides par quelques gouttes de teinture de tournesol. On sature alors exactement les deux liqueurs au moyen d'une solution quelconque de soude ou de potasse caustiques (1), en mesurant le volume employé à cette opération. Supposons que la liqueur chlorhydrique ait exigé 77 centimètres cubes de soude et la liqueur chlorhydrico-calcique 15 cent. cubes, seulement de la même dissolution.

La différence des deux nombres (77—15=62) exprime le volume de soude correspondant au volume d'acide saturé par le carbonate de chaux ; la proportion :

$$77 : 80 :: 62 : x$$

---

niaque dans le carbonate de chaux, il se formerait du nitrate pendant la dessiccation ou le commencement de la calcination, et la perte de poids que ce carbonate de chaux accuserait au feu serait fautive. Le carbonate pur perd exactement 44 p. 100 de son poids par la calcination. (*Nouvelle méthode générale d'analyse chimique*, par H. Sainte-Claire-Deville ; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 1.

(1) La lessive de soude du commerce, étendue de 8 à 10 fois son volume d'eau, convient parfaitement pour cet usage.



Digitized by Google

nous donnera le volume de cet acide. x=64,4 cent. cubes, c'est-à-dire que les $\frac{64,4}{80}$ du liquide acide employé ont été saturés par 2 gr. 500 de carbonate de chaux ; donc 80 cent. cubes exigeraient 3 gr. 106 et 1 litre 38 gr. 825 de carbonate de chaux. 50 grammes de carbonate de chaux correspondent à 36 gr. 5 d'acide chlorhydrique sec et pur, donc un litre de notre dissolution renferme 28 gr.,346 d'acide pur, et l'acide essayé en renferme dix fois plus ou 283 gr. 46 par litre.

On peut effectuer le calcul d'une manière plus simple encore en tenant compte directement des volumes de soude employés à saturer chacune des deux liqueurs sans chercher les volumes d'acide auxquels ils correspondent.

On a trouvé que 2gr,500 de carbonate de chaux correspondent à 77cc—15cc=62cc de soude et que, d'autre part, 80 cent. cubes de liqueur acide correspondent à 77cc de la même soude ; l'équation

$$\frac{2,5 + 77}{77 - 15} = x$$

nous donnera la quantité de carbonate de chaux correspondant à 80 cent. cubes d'acide. On voit donc qu'il suffira de multiplier le poids du carbonate de chaux employé par le rapport des volumes des solutions de soude pour trouver le poids du carbonate de chaux correspondant au volume d'acide employé. Il suffira de rappeler que 50 gram. de carbonate de chaux correspondent à un équivalent d'un acide quelconque pour faire voir qu'en divisant par 50 le poids du carbonate de chaux 3gr,106 qui sature 80 cent. cubes de liqueur acide, on obtiendra un coefficient qui, multiplié par l'équivalent de l'acide chlorhydrique, donnera en grammes la richesse de l'acide employé. Si l'acide essayé était l'acide azotique, en remplaçant 36,5 par 54, on aurait sa richesse, et ainsi de suite.

Les deux formules générales suivantes sont d'une grande simplicité et ne nécessitent dans leur application qu'un calcul très-peu compliqué.

$$P \times \frac{S}{S - S'} = Q \qquad \frac{Q}{50} = C$$

Digitized by Google

P = *Le poids de carbonate de chaux employé.*
S = *La quantité en volume de la soude qui sature la liqueur acide.*
S' = *La quantité en volume de la soude qui sature la liqueur* acido-calcaire.
Q = *La quantité de chaux correspondant au volume de liqueur employé.*
50 = *Equivalent du carbonate de chaux.*
C = *Coefficient à multiplier par l'équivalent de l'acide en dissolution* pour avoir la richesse d'un acide quelconque.

Enfin, nous observerons en terminant que le point de départ de cette méthode étant la loi des équivalents, la pureté des acides employés est sans influence sur les résultats obtenus.

Présence de la coumarine dans l'orchis fusca; par M. Bley.

La coumarine a été rencontrée dans la *dipterix odorata* W., dans plusieurs plantes, entre autres dans le *melilotus off.*, et plus récemment, par M. Kosmann, de Thann (Haut-Rhin), dans *l'asperula odorata* et *l'anthoxanthum odoratum*. Guidé par l'odeur particulière répandue par l'orchis fusca écrasée entre les doigts, M. Bley y a recherché avec succès la coumarine; le procédé suivi est en général celui que M. Kosmann a décrit dans le *Journal de pharmacie.*

M. Bley a recherché en vain le même principe immédiat dans d'autres orchidées, telles que O. *morio, laxiflora, maculata, latifolia.*

Note sur la falsification du vinaigre.

Par M. Memminger, pharmacien a Neufbrisah (Haut-Rhin).

Plusieurs journaux de Paris et de la province ont parlé d'une falsification de vinaigre par l'acide sulfurique, vinaigre qui a même été saisi et analysé par ordre judiciaire.

Digitized by Google

Le vinaigre fut d'abord saisi chez un détaillant à Neuf-brisach, et on chargea officieusement M. F.... d'en faire l'analyse.

En réagissant avec les sels de baryte, il obtint un précipité assez abondant, ce qui lui fit supposer la présence de l'acide sulfurique (il ne tint pas compte de la présence possible des sulfates).

Ensuite il employa le procédé indiqué par MM. Pelouze et Frémy (*Chimie générale*, p. 153), qui consiste à faire bouillir pendant 20 à 30 minutes de la fécule avec le vinaigre que l'on croit être falsifié par l'acide sulfurique, et à ajouter de l'iodure de potassium après refroidissement.

Ce procédé est emprunté (comme l'indiquent MM. Pelouze et Frémy) à M. Payen (V. *Chimie industrielle*, p. 634); seulement, à la place de l'iodure de potassium, ce chimiste emploie de l'iode, ce qui est tout différent.

Or l'expert faisant usage d'iodure de potassium, n'obtint pas de coloration bleue, et, en conséquence, il admit la décomposition de la fécule par l'acide sulfurique et sa transformation en glucose; sur son rapport, transmis au commissaire de police de la ville, il fut porté plainte au parquet de Colmar, et l'on saisit une grande quantité de vinaigre chez M. B...., négociant dans cette ville.

Ayant à mon tour analysé plusieurs échantillons de ces vinaigres réputés contenir de l'acide sulfurique, j'ai reconnu au contraire l'absence de cet acide; c'est que j'avais tenu compte des sulfates et employé comme procédé d'analyse l'évaporation et le traitement par l'alcool et la baryte, ainsi que la méthode par le chlorure de calcium. J'ai également expérimenté le procédé de MM. Pelouze et Frémy : l'iodure de potassium ne me donna pas de coloration, ce qui devait dénoter la présence de l'acide sulfurique dans le vinaigre; mais en employant l'iode d'après M. Payen (qui le premier a indiqué cette méthode), il y eut une coloration bleue immédiate avec quelques gouttes d'eau iodée, ce qui établit la pureté du vinaigre.

Donc le procédé en question est défectueux dans ce sens, qu'il faudrait ajouter une goutte d'un mélange d'une partie d'acide azotique et de dix parties d'acide sulfurique pour dé-

Digitized by Google

composer l'iodure; alors l'iode rendu libre pourrait réagir sur la fécule, si toutefois elle n'est pas décomposée, et accuser la présence ou l'absence de l'acide sulfurique dans le vinaigre.

Il est inutile d'ajouter que MM. les experts de Colmar chargés de cette analyse par le parquet, ont reconnu unanimement la pureté du vinaigre et donné gain de cause au négociant.

Moyen de décolorer les huiles fixes; par M. Brunner.

L'auteur, ayant observé que la vapeur d'éther exerce une action décolorante sur les huiles fixes, a cherché dans cette voie un moyen propre au blanchiment de ces huiles, et il y est parvenu pour la plupart; voici le procédé qui réussit le mieux.

On agite fortement l'huile avec de l'eau à laquelle on a donné une viscosité suffisante au moyen de la gomme ou de l'empois, et l'on forme une émulsion que l'on traite par du charbon de bois bien calciné, puis grossièrement pilé et délivré de la poussière fine par un tamisage. On emploie environ 2 parties de charbon pour 1 partie d'huile. On fait sécher complétement la masse pâteuse à une température qui n'excède pas 100° centig., et l'on extrait ensuite à froid l'huile avec de l'éther, en opérant dans un appareil à déplacement. On laisse déposer la poudre de charbon qui est souvent entraînée pendant l'opération, et l'on distille le liquide au bain-marie. L'huile reste dans la cornue.

Les huiles d'olive et de noix perdent ainsi complétement leur couleur.

On pourrait supposer que le charbon, agissant directement, suffirait seul pour décolorer l'huile; mais il n'en est rien. Les huiles, en présence du charbon pendant une semaine entière, ne perdent rien de leur couleur, même lorsque, dissoutes dans l'éther, on les met en contact avec le charbon. L'eau, qui fait partie de l'émulsion, paraît être l'agent intermédiaire de la réaction. Probablement, par la formation de cette émulsion, la matière colorante, qui est sans doute étrangère à l'huile, se dissout dans l'eau, et est ensuite absorbée par le charbon. La réaction doit être analogue à celle qui a lieu lorsque les peintres

Digitized by Google

blanchissent les huiles en les battant avec de l'eau et en exposant le mélange au soleil. L'eau, qui ne tarde pas à se séparer, paraît ensuite trouble et souvent mêlée de flocons mucilagineux. L'opération, qui dure des semaines, doit être répétée plusieurs fois, avec de nouvelle eau, jusqu'à ce que, enfin, ce liquide cesse de se troubler et que l'huile soit devenue parfaitement limpide et incolore.

Il est essentiel de laisser entièrement s'évaporer l'eau contenue dans le mélange d'émulsion et de charbon dont il a été question ; car, si l'on extrait l'huile auparavant au moyen de l'éther, on la trouve encore chargée de sa couleur.

Il est bon de faire observer que les huiles siccatives, soumises au même traitement, acquièrent un remarquable degré de consistance. Ainsi l'huile de noix devient presque aussi ferme que le beurre ; il serait sans doute possible de faire des applications de cette propriété. (*Bulletin Soc. d'encouragement.*) T. G.

Procédé pour éprouver la pureté de la cire ; par M. Fehling.

La cire, à cause de sa valeur relativement élevée, est très-fréquemment falsifiée, et l'on y ajoute tantôt des fécules, tantôt du gypse, du kaolin, etc., quelquefois même on y incorpore de l'eau. La présence des matières qui n'éprouvent pas la fusion est facile à constater, puisqu'il suffit, pour les isoler, de dissoudre la cire dans l'essence de térébenthine, la benzine ou quelque autre substance convenable. L'eau, qui a pu être introduite par l'agitation pendant le refroidissement, se sépare ou s'évapore quand on fait fondre la cire. Mais il est plus difficile de reconnaître la fraude, lorsque la nature et les propriétés des corps étrangers se rapprochent de celles de la cire ; lorsque ce sont, par exemple, des corps gras, des acides gras, des résines, etc. Or, précisément à cause de cette difficulté, ces corps gras sont ceux que l'on emploie de préférence. On se sert surtout d'acide stéarique, de suif ou de résine, principalement de résine de pin.

On a proposé plusieurs méthodes pour démontrer la présence

Digitized by Google

de ces corps ; et, en ce qui concerne la recherche de l'acide stéarique, on a principalement recommandé le traitement par les carbonates alcalins, l'eau de chaux, l'alcool, etc. Mais, attendu que l'acide cérotique, qui se trouve dans la cire pure, se conduit comme l'acide stéarique, en présence des dissolvants qui précèdent, c'est seulement avec une faible assurance que l'on peut se prononcer sur la présence de l'acide stéarique, lorsque la quantité est moindre que $\frac{1}{10}$. Cependant, cette proportion est importante dans une grande partie des emplois de la cire.

Or l'acide stéarique se distingue de l'acide cérotique, parce que sa dissolution dans l'alcool est précipitée *à froid* par une addition d'eau. L'acide cérotique, au contraire, se dissout à chaud dans l'alcool, mais s'en sépare si complétement par le refroidissement, que l'eau n'opère plus alors aucune précipitation sensible.

Si l'on fait donc bouillir pendant quatre à cinq minutes 1 partie de cire avec 20 parties d'alcool en poids, qu'on laisse le liquide se refroidir complétement pendant plusieurs heures, qu'on le filtre et que l'on ajoute de l'eau, on voit la solution se troubler à peine, si la cire était pure ; mais, si elle contenait de l'acide stéarique, cet acide se précipite en flocons ; et le phénomène est assez tranché pour que l'on ne puisse le méconnaître, lorsque la falsification s'élève seulement à $\frac{1}{100}$ d'acide stéarique. Or, comme on peut, d'ailleurs, faire en même temps l'expérience sur de la cire très-pure, la comparaison, dans ce cas, permet de prononcer sans la moindre hésitation.

La même méthode fera facilement reconnaître la présence des résines.

La constatation de la présence du suif est un peu moins simple, parce que ce corps ne se dissout pas sensiblement dans l'alcool. Pour le reconnaître, il faut d'abord le transformer en acides gras par la saponification ; mais on doit alors éviter une ébullition trop prolongée ou l'emploi d'une lessive alcaline trop forte, parce que la cire pure serait en même temps altérée. Les expériences répétées de M. le Dr Marr ont fait voir que le procédé suivant donne des résultats exacts.

Digitized by Google

On fait bouillir, pendant deux ou trois minutes, 2 grammes de cire avec 100 centimètres cubes d'une solution étendue de soude. Cette solution doit contenir 0g,4 d'hydrate de soude pure; on sature ensuite la masse avec un acide faible, et l'on chauffe. La cire se sépare, et on la recueille après avoir laissé le tout se refroidir; on la sèche avec du papier sans colle, on la traite par l'alcool comme il a été dit ci-dessus, et l'on ajoute de l'eau. La réaction se manifeste avec beaucoup d'évidence, même lorsque la cire ne contient que $\frac{1}{100}$ de suif. (*Bulletin, Soc. d'encouragement.*) T. G.

Imperméabilisation des tissus; par MM. Murmann et Krakowizer.

On prend 0k,50 de gélatine et 0k,50 de savon neutre de suif; on les fait fondre dans 17lit.,100 d'eau bouillante, et l'on ajoute aussitôt, par petites parties, 0k,75 d'alun : on prolonge ensuite l'ébullition pendant un quart d'heure. On attend que le liquide laiteux ainsi obtenu soit retombé à 50° centig., et l'on y plonge alors le tissu, qu'on laisse se bien pénétrer. On le retire, on le fait égoutter et on le suspend, sans le tordre, pour le faire sécher complétement. On le lave avec soin; on le sèche de nouveau et on le passe à la calandre.

Dans cette opération, lorsque la gélatine et le savon de suif sont soumis à l'action de l'alun, une partie de l'acide sulfurique de ce sel s'unit à la soude du savon et agit même sur la gélatine, puisque les éléments gras du savon, bien que chimiquement isolés dans un état de division pour ainsi dire moléculaire, restent si intiment mêlés à la gélatine, qu'ils forment avec elle une gelée insoluble dans l'eau froide. On ne peut, par aucun autre moyen, mélanger à la gélatine liquide un corps gras dans un semblable état de division.

Il importe d'observer que le savon employé doit être du savon de suif, car tout autre corps gras ne resterait pas suspendu dans la gélatine après la décomposition et viendrait se rassembler à la surface du liquide. (*Bulletin Soc. d'encouragement.*)

T. G.

Digitized by Google

Extrait des journaux Anglais.

Nouvelle méthode pour déterminer le chrome dans l'acide chromique et les chromates alcalins.

Par M. Th. Salter.

L'acide chromique qui existe dans les chromates solubles se dose ordinairement à l'état d'oxyde de chrome par une des trois méthodes suivantes :

1° Solution du chromate, addition d'acide chlorhydrique, décomposition par un courant d'hydrogène sulfuré;

2° Solution du chromate, ébullition dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool;

3° Solution du chromate, saturation de cette solution par un courant d'acide sulfureux.

La première méthode a l'inconvénient d'employer un gaz fétide, et d'exiger un temps assez long pour la séparation complète du soufre.

La seconde a celui de nécessiter une quantité considérable d'alcool et une ébullition prolongée, outre qu'une portion du chrome échappe à la précipitation, si l'on n'a pas le soin de chasser par l'ébullition la totalité de l'alcool employé.

Quant à la troisième, elle entraîne la nécessité d'un appareil spécial, et elle oblige à prolonger le courant de gaz sulfureux pendant très-longtemps si l'on veut arriver à une réduction complète de l'acide chromique. Dans cette méthode, comme dans la précédente, il arrive souvent qu'une portion de chrome reste dans la liqueur filtrée sous forme de dissolution colorée.

M. Salter a observé récemment que lorsqu'on mêle la solution chlorhydrique d'un équivalent de chromate alcalin avec la solution de trois équivalents de sulfate de soude, il y a réduction complète et instantanée de l'acide chromique : une magnifique couleur verte se développe ; elle est due à la formation du sesquichlorure de chrome.

Digitized by Google

Voici, du reste, le procédé opératoire qu'il conseille pour doser le chrome dans le bichromate de potasse :

On prend 1 gramme de bichromate de potasse qu'on fait dissoudre dans 100 centimètres cubes d'eau distillée chaude ; on y ajoute 35 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'eau distillée et d'acide chlorhydrique d'une densité de 1283, et on verse dans le mélange 3 grammes de sulfite de soude dissous probablement dans une quantité suffisante d'eau bouillante. La réduction s'effectue au moment même du mélange. L'équation suivante rend compte du résultat :

$$KO, 2CrO^3 + 4HCl + 3NaOSO^2$$

donnent après réaction :

$$Cr^2Cl^3 + KCl + 3NaOSO^3 + 4HO.$$

Pour précipiter le sesquioxyde de chrome, il n'y a plus qu'à verser, comme à l'ordinaire, un léger excès d'ammoniaque dans le mélange. On filtre, on lave rapidement, on sèche et on pèse.

M. Salter a opéré par cette méthode un grand nombre de dosages qui tous se sont accordés parfaitement avec les indications théoriques. Il fait remarquer, d'ailleurs, que cette méthode ne renferme aucun des inconvénients précédemment signalés, et qu'elle a le double avantage d'être plus rapide et plus exacte qu'aucune des méthodes qu'on emploie habituellement.

Sur le platine de Bornéo ;

Par M. Bleekrode, professeur à l'Académie royale de Delft.

Il existe à Bornéo une quantité considérable de platine qui se trouve disséminé dans les sables aurifères de cette île, et qui, d'après les calculs de plusieurs naturalistes, ne s'élèverait pas à moins de 300 kilogrammes par année, s'il était convenablement recueilli.

On doit s'étonner, dès lors, qu'on ait négligé jusqu'ici une si brillante exploitation. Le docteur Muller, qui a parcouru récemment le district méridional de Bornéo, dit que l'or des sables y est recueilli très-précieusement, mais que le platine est rejeté

Digitized by Google

comme matière sans valeur, les indigènes et même les Chinois ne connaissant pas encore les moyens de travailler ce métal.

Le docteur Schwaner, qui, pendant quatre années consécutives, de 1843 à 1847, a voyagé dans toute la partie sud-est de l'île, a donné une description très-détaillée des trois matières minérales qui s'y rencontrent, le diamant, l'or, le platine. Quoique ces trois substances s'accompagnent toujours, il paraît que leur proportion n'est pas toujours la même. Là où le diamant abonde, l'or et le platine sont rares ; là au contraire où ces deux métaux sont abondants, on ne trouve que peu de diamant. Il est à remarquer que, dans quelques districts, le minerai de platine renferme des grains de cinabre; c'est ce qu'on observe surtout à Playhary.

Le docteur Horner, qui avait examiné la nature chimique des sables aurifères, avait avancé que le platine s'y trouvait mêlé à l'or dans la proportion de 1 à 10. On a trouvé depuis que ce rapport variait selon les localités : à Katapan, il est de 1 à 5; à Soenji-Matjan, il est au contraire de 1 à 20.

Quoi qu'il en soit, l'existence du platine dans ces sables commence à fixer la sérieuse attention du commerce et de l'industrie.

M. Bleekrode, professeur à l'Académie de Delft, reçut, l'an dernier, un échantillon du minerai de platine de *Banjarmassin*, dans l'île de Bornéo. Il en fit l'analyse en suivant très-exactement le procédé de Berzelius et Claus, et voici le résultat qu'il obtint :

Minerai de platine de Banjarmassin :

Fer et cuivre (directement séparables par HCl)	1,63
Osmium.	1,15
Or.	3,97
Platine..	70,21
Iridium.	6,13
Palladium.	1,44
Rhodium..	0,50
Fer (non séparable directement par HCl).	5,80
Cuivre id.	0,34
Partie insoluble dans l'eau régale, osmiure d'iridium, etc.	8,83

On voit que, dans cette analyse, le cuivre et le fer se trouvent

Digitized by Google

sous deux états différents. C'est qu'en effet ces deux métaux sont susceptibles de former avec le platine une combinaison très-intime qui les rend inattaquables, au moins directement, par l'acide chlorhydrique ; de sorte qu'en dehors du fer qui recouvre ordinairement les grains de platine sous forme de rouille, et qu'on peut enlever très-facilement par l'action dissolvante d'un acide, il y a du fer combiné, formant avec le platine un véritable alliage que les agents ordinaires sont impuissants à décomposer ou à dissoudre.

Cette combinaison naturelle du platine et du fer justifie jusqu'à un certain point l'idée que Buffon s'était faite de la nature du platine, lorsqu'il avança que ce métal, désigné, à l'époque de sa découverte, sous le nom d'*or blanc*, n'était pas un élément proprement dit, mais un composé d'or et de fer. Cette opinion, qui avait bien quelque raison d'être puisqu'elle repose sur un fait que l'expérience actuelle confirme, subsista jusqu'en 1777, époque à laquelle Bergmann démontra que le platine était véritablement un corps simple, doué de propriétés caractéristiques et spéciales.

Pour estimer la valeur commerciale du platine de Bornéo, M. Bleekrode a suivi la méthode employée par M. Sobolewsky, à la monnaie de Saint-Pétersbourg. L'or ayant été séparé par ébullition du minerai dans l'eau régale étendue, il a traité le résidu insoluble par douze fois son poids d'un mélange fait avec 3 parties d'acide chlorhydrique à 25° B, et 1 partie d'acide azotique à 40° B. Voici le résultat qu'il a obtenu :

Platine.	70,21
Or.	3,97
Résidu insoluble (osmiure d'iridium), etc.	8,83
Fer, cuivre, iridium, osmiure, palladium, etc.	15,38
Fer et cuivre (séparables par HCl).	1,61
	100,00

La partie qui ne se dissout pas dans l'eau régale présente deux apparences bien distinctes, comme l'a signalé M. Frémy. Il y a le résidu en grains formé par l'alliage de rhodium, d'osmium et d'iridium, et le résidu en paillettes constitué par les mêmes

Digitized by Google

métaux à l'état d'isolement auquel il faut ajouter le ruthénium.

La note de M. Bleekrode se termine par quelques considérations sur les usages industriels du platine et sur l'extension qu'ils pourront recevoir par la suite.

La lampe de M. Deville donne le moyen de fondre facilement non-seulement le platine, mais les métaux qui l'accompagnent dans sa mine, et qu'on avait regardés jusqu'ici comme infusibles. A la dernière exposition de Paris, on a pu admirer une multitude d'objets fabriqués avec le platine fondu, et, depuis lors, de nombreuses tentatives ont été faites pour platiner le cuivre, et obtenir ainsi des appareils chimiques précieux et à bon marché.

La chaleur qui suffit à la fusion de 300 grammes de platine, ne peut fondre que 50 grammes de rhodium, et tout au plus 20 grammes d'iridium. En unissant ce dernier métal au platine, on le rend moins attaquable aux agents chimiques, sans nuire à la faculté d'être laminé ou martelé. Mais il ne faut pas dépasser une certaine proportion au delà de laquelle le platine devient trop cassant.

Dans le cours de l'année dernière, M. Chapuis a constaté que le rhodium, allié au platine, formait une combinaison qui pouvait être martelée et laminée sans difficulté, et qui jouissait de la merveilleuse propriété d'être complétement inattaquable par l'eau régale. Ainsi s'est trouvé réalisé un des vœux les plus ardents de la chimie pratique.

Un brevet américain recommande l'alliage d'iridium et de cuivre pour les usages de la gravure. Si les avantages de cette combinaison se confirment par l'expérience, ce sera un nouveau champ ouvert aux applications industrielles de l'iridium. On sait que l'osmiure de ce métal est employé journellement à la fabrication des plumes diamantées, et que le rhodium est utilisé lui-même pour cet usage. On dit qu'aux Etats-Unis, une once de rhodium peut rapporter jusqu'à 1,250 fr. quand le métal est pur.

Ces renseignements montrent une fois de plus que les métaux qui accompagnent le platine dans sa mine, et qui sont à peine connus du public, même de nom, sont des substances véritablement très-précieuses appelées aux plus utiles applications, quand leurs propriétés seront mieux étudiées et mieux connues.

Digitized by Google

On peut juger du progrès qui s'accomplit sous ce rapport par l'élévation croissante du prix du résidu de la mine de platine. Il y a quelques années, ce résidu valait à peine 100 fr. la livre; aujourd'hui il ne vaut pas moins de 500 fr. pour la même quantité.

Empoisonnement par la nicotine.

Les empoisonnements par la nicotine sont rares, et en Angleterre notamment, on n'en a pas encore signalé un seul cas, depuis que cette substance est connue comme jouissant de propriétés toxiques.

Un des chimistes les plus distingués de Londres, M. Mathieu Witt, qui avait été chargé récemment avec M. Hoffmann de faire un rapport sur l'état de la Tamise, et sur les moyens d'utiliser l'eau de ses égouts, vient de mourir subitement, après avoir pris une certaine dose de nicotine, qu'il s'était administrée lui-même dans un accès d'aliénation nerveuse.

Son digne collaborateur, M. Hoffmann, est venu exposer devant le jury chargé de l'enquête :

1° Que la nicotine, dont les propriétés toxiques sont bien connues, était la cause réelle de la mort de M. Witt;

2° Que le tabac en poudre renferme cet alcaloïde en quantité assez notable, puisque, dans des expériences récentes, il avait pu en retirer plus de 2 p. 100 du poids de cette substance;

3° Qu'enfin les propriétés délétères de la nicotine étaient des plus énergiques, puisqu'un seul grain de cet alcaloïde suffisait pour causer la mort d'un adulte. H. Buignet.

Extrait du Procès-verbal

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 4 août 1858.

Présidence de M. Chatin.

La séance est ouverte à deux heures un quart.

M. le secrétaire général dépouille la correspondance ; la partie manuscrite comprend :

Digitized by Google

1° Une lettre de M. Lecomte, pharmacien à Issoudun, qui demande à la société le titre de membre correspondant, en présentant à l'appui de sa candidature ses Recherches sur les vins glycosés.

Quelques membres de la société ayant à ce sujet réclamé la révision de la liste des membres correspondants ainsi que l'extension de leur nombre, une commission composée de MM. Blondeau père, Boudet et Réveil est nommée pour l'examen de ces questions.

2° Une lettre de MM. Alfred Labarraque et Ce, du Havre, en réponse à celle de M. le docteur Henri Labarraque, relative au quinium.

3° Une lettre de M. Mallebranche concernant le congrès pharmaceutique qui doit se réunir à Rouen, pour solliciter de la société l'envoi d'un de ses membres, afin de prendre part à la discussion des questions proposées par le congrès.

M. le président fait remarquer que la Société de Pharmacie de Paris, quoique ayant avant tout un but scientifique, n'a cependant jamais négligé l'examen des questions ayant trait aux intérêts professionnels; il la consulte donc sur la question de savoir si elle est dans l'intention d'envoyer une députation au congrès de Rouen ; la société répond par un vote négatif.

4° Une lettre de M. Stanislas Martin à propos : 1° d'un sucre à odeur forte due à la présence de l'alcool qui s'était formé par fermentation ; 2° d'un appareil à fumigation, d'une facile exécution; cet appareil n'étant que le chalumeau ordinaire, en verre, à bec terminé en olive.

La correspondance imprimée comprend :

1° Une brochure de M. le docteur O'Rorke sur les plantes filamenteuses fournies par les liliacées, les malvacées, les bythériacées et autres familles voisines (renvoyée à M. Réveil).

2° Une autre brochure de M. Casac, de Toulouse, intitulée : Faits pour servir à l'analyse des sucres. D'après M. Casac, les différents glucoses ne réduisent pas les mêmes quantités de liqueur de Fehling. Les glucoses artificiels en réduiraient une plus grande quantité que les glucoses naturels.

3° Un numéro du Montpellier médical.

4° Le bulletin de la Société de médecine de Poitiers.

Digitized by Google

5° Le Journal de pharmacie de Philadelphie (renvoyé à M. Hottot fils).

6° Le Pharmaceutical Journal (renvoyé à M. Buignet).

7° Le Journal de pharmacie de Lisbonne (renvoyé à M. Robinet).

8° Le Journal de pharmacie et de chimie.

9° Le Traité d'analyse chimique de M. Will (traduit par M. Rissler).

M. Boudet présente à la société, au nom de M. Avequin, pharmacien à la Nouvelle-Orléans, six mémoires qui seront examinés par MM. Boudet, Gobley et Reveil; leurs titres sont les suivants :

1° Du coton aux États-Unis d'Amérique, ou faits pour servir à l'histoire du cotonnier.

2° Du *Tillandsia Usnoïdes*, plante parasite connue sous le nom de Barbe espagnole.

3° Analyse de l'eau de Pensacola.

4° De la présence d'un sel de plomb dans une eau distillée de rose.

5° Note sur une espèce d'oscillation qui se développe dans les canaux servant à l'égouttement des terres de la Basse Louisiane.

6° Remarques sur le bisulfite de chaux et sur son emploi dans la fabrication du sucre de canne à la Louisiane.

La Société reçoit également de M. Avequin deux échantillons de la cérosie de la canne à sucre.

M. Poggiale présente une note de M. Boussin, pharmacien militaire, sur l'emploi du nitro-sulfure de fer comme réactif servant à constater la pureté du chloroforme, ce dernier produit ne se colorant pas au contact du nitro-sulfure de fer lorsqu'il est pur, tandis qu'il se colore fortement s'il contient même des traces d'alcool, d'éther ou d'esprit de bois.

M. Malapert adresse à la Société un carton formé de papier et de charbon, ainsi qu'une charpie désinfectante (commissaires MM. Ducom, Reveil, Hébert et Dublanc).

M. Guibourt met sous les yeux de la Société les minéraux qui lui ont été offerts par M. Mesnières, pharmacien à Angers. Parmi eux on remarque plusieurs échantillons d'une variété de

Digitized by Google

quarz dont on ne rencontre plus l'indication dans les traités de minéralogie contemporains et dont on peut trouver la description et la reproduction parfaites, sous le nom de quarz zéolitiforme, dans le traité de Gautier d'Agoty.

M. Robinet soumet à la Société quelques échantillons de l'industrie chinoise. 1° Une étoffe fabriquée avec les fibres de l'urtica dioïca; 2° un mouchoir brodé, fait à la main, avec les fibres de l'ananas.

M. Bourrières offre un échantillon de coco d'Amérique.

M. Robiquet présente, de la part de M. Villemot, un pied de l'*Anthemis pyrethrum* du Caucase, qui sert à la destruction des parasites.

M. Regnauld fait un rapport sur le procédé de M. Berjot, de Caen, pour l'amalgamation du zinc, à l'aide d'une liqueur composée de : mercure 200 parties; eau régale 1000 parties; acide chlorhydrique 1000 parties.

M. Regnauld communique à la Société les quelques recherches qu'il a faites sur la racine de chicorée et sur les cossettes de betterave. M. Regnauld a pu s'assurer qu'après un lavage convenable destiné à enlever à ces produits toute la matière colorante formée sous l'influence de la torréfaction, il était encore possible, même après la mouture, de distinguer ces deux produits l'un de l'autre, à l'aide de l'inspection au microscope.

M. Hottot fils lit un rapport sur un procédé, imprimé dans le journal de Philadelphie, pour la préparation du collodion. M. Robiquet réclame à ce sujet, le procédé qu'il a publié il y a trois ans pour cette préparation, étant le même que celui que l'on propose maintenant.

La Société procède à l'élection d'un membre résidant. M. Desnoix est nommé à la majorité des suffrages.

M. Poggiale lit le rapport qu'il a présenté à l'Académie de médecine sur la formation de la matière glycogène.

La Société s'étant ensuite réunie en comité secret, M. Gobley présente son rapport sur la candidature de M. Jules Bouis, rapport dont les conclusions sont adoptées.

Digitized by Google

Revue Médicale.

Physiologie. — *De l'influence des deux ordres de nerfs qui déterminent les variations de couleur du sang veineux dans les organes glandulaires*; par M. Claude Bernard. (*Séance de l'Académie des Sciences* du 9 août 1858.)

Thérapeutique. — *Curabilité du cancer*. M. Bonnet, de Lyon; — M. Boinet.

Nous avons fait connaître dans une de nos précédentes revues (avril 1858), les expériences par lesquelles M. Bernard « a montré que le sang veineux glandulaire et le sang veineux musculaire présentent une coloration absolument opposée, quand on les considère pendant l'état d'activité des organes. »

« Quand le muscle agit et se contracte, le sang veineux qui en sort est très-noir. Quand la glande fonctionne et expulse le produit de sa sécrétion, le sang veineux qu'elle fournit est au contraire d'une couleur rutilante, parfois tout à fait identique à celle que présente le sang des artères. D'où il suit que, dans les glandes à sécrétion intermittente, il existe une alternative de coloration rouge et noire dans le sang veineux, suivant que l'organe est dans l'une ou l'autre des deux conditions physiologiques que l'on a dénommées : état de fonction, état de repos. »

« Après avoir établi ces premiers faits, ajoute M. Bernard, j'ai poursuivi mes recherches dans le but de déterminer quelles sont les modifications de composition qui correspondent à ces différences si tranchées de coloration. J'ai réussi, je crois, à trouver cette explication. Mais avant d'entrer dans l'exposé des expériences qui se rapportent au côté purement chimique du phénomène, je crois indispensable de faire connaître les conditions physiologiques du système nerveux qui règlent ces actions chimico-organiques spéciales. J'insisterai même sur ce sujet, parce que l'étude du mécanisme par lequel les nerfs agissent pour effectuer les phénomènes chimiques qui se passent dans

Digitized by Google

l'organisme vivant, m'a toujours paru l'objet capital dont doit se préoccuper le physiologiste. »

« Je désire montrer aujourd'hui que les conditions chimiques particulières qui, dans les glandes, font apparaître le sang veineux, tantôt rouge, tantôt noir, sont déterminées par l'influence de deux nerfs qui ont des origines distinctes, et possèdent une action en quelque sorte antagoniste. Ce qui veut dire, en d'autres termes, qu'il existe un nerf glandulaire qui laisse couler le sang veineux rouge, et un autre qui fait devenir le sang veineux noir. Je ferai voir ensuite que chacun de ces nerfs, pour agir chimiquement sur le sang, modifie d'une manière opposée les phénomènes mécaniques de la circulation capillaire. De telle sorte qu'il s'établit une corrélation nécessaire et facile à comprendre entre les modifications chimiques que le sang éprouve dans les tissus organiques et les conditions mécaniques de la circulation capillaire qui sont sous l'influence immédiate des nerfs. »

. . . « Tous les résultats d'expériences dont il va être question ont été obtenus sur la glande sous-maxillaire du chien.... »

« Le nerf qui fait apparaître le sang veineux rouge dans la veine de la glande sous-maxillaire est un filet qui se détache en arrière du nerf lingual de la cinquième paire; mais il ne fait que s'accoler à la cinquième paire; il provient réellement de la septième et est surtout constitué par la corde du tympan... »

. « Maintenant, quand on considère la glande sous-maxillaire pourvue de tous ses nerfs et à l'état de repos, c'est-à-dire quand rien ne sort par son canal excréteur, on constate que son sang veineux possède une couleur noire bien nette. Mais si, à ce moment, on vient à faire fonctionner le nerf glandulaire signalé précédemment, on voit le sang veineux, qui auparavant coulait noir, devenir de plus plus en rouge et apparaître bientôt tout à fait rutilant, comme le sang artériel, si l'action nerveuse a été suffisamment intense. . . »

(On obtient cette excitation nerveuse en instillant un peu de vinaigre dans la gueule du chien. L'impression gustative produite sur la langue et portée au centre nerveux est transmise à la glande par action réflexe au moyen de la corde du tympan...; l'effet cesse si on coupe le filet tympanico-lingual, agent de trans-

Digitized by Google

mission.... Il reparaît si l'on irrite au moyen du galvanisme le bout périphérique de ce même filet qui tient encore à la glande, et, dans cette dernière expérience, on comprend qu'il n'est plus nécessaire de provoquer l'action réflexe par l'excitation des organes spéciaux du goût ; le stimulus est direct, et l'action de la glande est provoquée artificiellement...)

« Le nerf qui rend le sang veineux noir dans la glande sous-maxillaire provient du grand sympathique et arrive dans la glande en accompagnant les branches artérielles de la carotide externe qui s'y rendent ;

...... « Lorsque l'on considère la glande sous-maxillaire à l'état physiologique, avec tous ses nerfs et au repos, son sang veineux est noir, avons-nous dit. Or cela tient à ce que, en ce moment l'activité du grand sympathique, qui en rend le sang noir, est prédominante sur celle du nerf tympanico-lingual, qui rend le sang rouge. Cela se prouve très facilement ; car, dans cette condition, si l'on vient à couper tous les filets sympathiques qui se rendent à la glande sous-maxillaire, on voit le sang veineux perdre sa couleur noire pour prendre alors une couleur rutilante qui devient permanente, parce que l'influence nerveuse du sympathique est interrompue et n'arrive plus à la glande. »

« Mais si alors on rétablit artificiellement l'activité de ce nerf, et si l'on excite, par le galvanisme, le bout périphérique du filet sympathique qui tient à la glande, on constate bientôt que le sang veineux devient très-noir, pour reprendre sa couleur rouge, dès que la galvanisation du nerf a cessé d'agir. Nous pouvons donc formuler, pour le grand sympathique, une proposition physiologique inverse à celle que nous avons exprimée pour le nerf tympanico-lingual, et dire que le sang veineux de la glande sous-maxillaire est noir toutes les fois que le sympathique agit, et qu'il est d'autant plus noir, que ce nerf exerce une action plus énergique. »

« Par tout ce qui précède, nous avons donc acquis la démonstration expérimentale que les variations de couleur du sang veineux glandulaire sont dues à deux influences nerveuses bien déterminées et tout à fait distinctes. Mais comment comprendre le mécanisme de cette influence des nerfs par le sang ? Il n'y a pas de continuité anatomique, et, par conséquent, pas d'action

Digitized by Google

chimique directe possible de la part des nerfs sur les globules du sang pour modifier leur couleur. Il faut dès lors qu'il y ait là d'autres phénomènes, intermédiaires entre l'action nerveuse et la modification chimique du globule sanguin. En effet, ces conditions intermédiaires existent et elles sont constituées par les modifications mécaniques diverses que chaque nerf apporte dans la circulation capillaire de la glande, modifications que nous allons maintenant examiner. »

« Les conditions mécaniques de la circulation capillaire déterminées dans la glande sous-maxillaire par le nerf tympanico-lingual et par le grand sympathique sont exactement inverses. »

« Quand le nerf tympanico-lingual est excité, le sang veineux apparaît rouge et en même temps il survient une suractivité considérable dans la rapidité de la circulation. A mesure que le sang veineux devient plus rouge, il circule de plus en plus rapidement, et la quantité qui s'en écoule par la veine se montre beaucoup plus considérable. »

.... « Quand le grand sympathique agit, il rend le sang veineux noir et en même temps on voit la circulation se ralentir. Le sang coule par la veine en quantité d'autant plus faible qu'il se montre plus noir ; et même, si l'action du nerf sympathique est assez énergique, l'écoulement sanguin peut s'arrêter complétement dans la veine pour reparaître dès que l'excitation du nerf sympathique cesse, et pour s'accélérer de nouveau si l'on vient à agir sur le nerf tympanico-lingual. »

« Ces résultats, qui sont constants, nous apprennent donc que la coloration rouge et noire du sang veineux est dans un rapport déterminé avec la rapidité de la circulation dans la glande sous-maxillaire. Mais cette rapidité elle-même du cours du sang ne peut pas être effectuée par les nerfs qui ne sauraient, dans aucun cas, agir directement sur le fluide sanguin. Le resserrement et la dilatation que nous allons constater dans les vaisseaux sanguins de la glande peuvent seuls nous rendre compte de ces modifications des propriétés du sang. »

« Il est très-facile de démontrer expérimentalement que parmi les deux nerfs que nous avons signalés dans la glande sous-maxillaire, l'un dilate les vaisseaux, tandis que l'autre les contracte. »



Digitized by Google

« Le nerf tympanico-lingual rend plus larges les vaisseaux capillaires de la glande, et cet élargissement est tel que, lorsque l'action nerveuse est intense, le sang passe de l'artère dans la veine sans perdre l'impulsion cardiaque, et on le voit alors sortir par la veine de la glande avec un jet saccadé, comme s'il s'agissait d'une véritable artère; puis cette pulsation veineuse disparaît dès que l'action du nerf tympanico-lingual diminue ou cesse complétement.

« Le nerf sympathique, au contraire, contracte et rétrécit les vaisseaux sanguins de la manière la plus évidente. Lorsqu'on excite ce nerf, les vaisseaux resserrés laissent passer de moins en moins de sang. Le fluide sanguin, retenu dans les vaisseaux capillaires de la glande, coule faiblement par la veine en montrant une couleur noire, et d'autant plus noire, que le courant sanguin est plus affaibli. Quand il arrive parfois que l'écoulement sanguin a été suspendu par l'action nerveuse, on voit, quand celle-ci cesse d'agir, un flot de sang très-noir, s'échapper d'abord, puis le sang prendre une couleur rouge plus claire peu à peu, à mesure que la circulation s'accélère et que le sang, qui avait été préalablement retenu dans le tissu de la glande, s'en trouve expulsé. »

« En dernière analyse, nous arrivons à voir que les deux nerfs qui modifient la couleur du sang veineux en rouge ou en noir, sont deux nerfs moteurs qui agissent primitivement en resserrant ou en dilatant les vaisseaux sanguins. Le nerf sympathique est le nerf constricteur des vaisseaux sanguins; le nerf tympanico-lingual est leur dilatateur. ». . . . .

. . . . « Quand le premier agit, le contact entre le sang et les éléments de la glande se trouve prolongé; les phénomènes chimiques qui résultent de l'échange organique qui se passe entre le sang et les tissus, ont eu le temps de s'opérer, et le sang veineux coule très-noir. Si, au contraire, c'est le second de ces nerfs qui agit, le passage du sang dans la glande est rendu très-rapide; les modifications de veinosité qui se passent au contact des tissus s'accomplissent autrement, et le sang sort de la veine avec une couleur très-rutilante et conservant l'aspect du sang artériel. »

. . . . « Il reste actuellement à savoir quelle est la mo-

Digitized by Google

dification chimique du sang qui prend naissance dans les conditions physiologiques que nous avons indiquées pour donner lieu à cette alternative de coloration rouge et noire du sang veineux glandulaire. Ce sera le sujet d'une nouvelle communication. »

Curabilité du cancer. — Cette question, quoi qu'on en dise, n'a jamais été abandonnée par les médecins et les chirurgiens. Quelques faits, hélas ! bien peu nombreux, viennent de temps à autre nous consoler de revers qui, sans contestation, forment la très-désolante majorité parmi les tentatives chirurgicales ou médicales opposées au cancer extérieur.

La lecture attentive du Mémoire des deux honorables praticiens de Lyon et de Paris n'apporte aucun élément nouveau dans la question. De plus, il s'agit à peu près exclusivement de *cancers opérés* par le bistouri et dont la récidive aurait été prévenue ou enrayée par des modificateurs internes. Néanmoins ces nouveaux efforts se recommandent assez par le mérite et l'honorabilité de leurs auteurs pour être signalés. Je passerai sous silence la partie doctrinale pour ne mentionner que les indications thérapeutiques.

L'hydrothérapie prolongée figure au premier rang du traitement conseillé par M. Bonnet, de Lyon.

Viennent ensuite les eaux thermales et de préférence les eaux salines douces, comme celles de Néris, de Plombières, d'Ems, de Bade. L'hygiène offre aussi, surtout pour ceux qui ne peuvent être soumis aux médications précédentes, des ressources précieuses. Une alimentation en rapport avec l'état des fonctions digestives, tonique sans être excitante, l'exercice à la campagne, l'éloignement de toutes préoccupations tristes. Des moyens tirés de la matière médicale, enfin, viendront au secours de l'hygiène et aideront à ramener la calorification affaiblie, et à exciter les sécrétions cutanées. Ici, les sudorifiques, et, en particulier, la salsepareille, se présentent tout d'abord. (*Gazette médicale de Lyon*, 1851, et *Revue de thérapeutique médico-chirurgicale*, 15 *mai* 1858).

M. Boinet résume ainsi ce qui constitue, selon lui, le traitement du cancer :

1° Préparations iodurées et bromurées ;

Digitized by Google

2° Hydrothérapie : ablutions, douches, sudations, bains alcalins, mais de préférence iodo-bromurés ;

3° Purgations douces et répétées tous les quinze jours ; entraînement ;

4° Boissons diurétiques; eau de Vichy de la source Lardy; acétate de potasse ; eaux ferrugineuses ;

5° Régime substantiel, fortifiant ; alimentation iodée ;

6° Habitation saine, sèche et aérée ; promenades, distractions, voyages, éloignement de toute idée triste.

APPLICATIONS LOCALES :

1° *Emplâtre fondant.*

	gr.
Emplâtre de Vigo	16
Extrait de belladone } āā	4
Extrait de ciguë } āā	4
Iode en poudre très-fine	1

2° *Pommade.* Matin et soir en frictions pendant un quart d'heure, et pour panser les ulcères cancéreux.

	gr.
Axonge	50
Bromure de potassium } āā	2
Iodure de fer } āā	2
Brome liquide	0,25
Acétate de morphine	0,15

3° *Poudre* sur une peau de cygne appliquée sur la tumeur.

	gr.
Iode en poudre	2
Acétate de morphine	0,30
Amidon en poudre	120

4° *Sachet résolutif :*

	gr.
Iode en poudre	0,50
Brome	0,25
Sel ammoniaque	10,00
Chlorhydrate de morphine	0,25
Amidon en poudre	20,00

Enfin, opération d'abord avec le bistouri, ensuite, s'il y a réci-

Digitized by Google

dive, avec les caustiques, la pâte de Canquoin de préférence (*Mémoire lu à la Société de médecine du département de la Seine*, et *Gazette hebdomadaire des* 30 *juillet et* 6 *août* 1858).

VIGLA.

Revue des travaux de Chimie publiés à l'Étranger.

Sur l'antimoine détonant; par M. BOETTGER (1). — Nous avons déjà parlé de ce métal curieux que M. Gore a obtenu, en traitant par la pile, une dissolution acide de protochlorure d'antimoine. M. Boettger a soumis ce métal à une étude attentive de laquelle il résulte quelques faits nouveaux que nous allons rapporter.

Le dépôt explosif ne se forme qu'à la condition que l'on opère sur un composé *chloruré* de l'antimoine; aussi, quand on fait détoner dans l'eau chaude, remarque-t-on que cette dernière est devenue fortement acide et qu'elle renferme constamment une certaine quantité de chlorure d'antimoine, dont la proportion varie entre 3,00 et 5,83 p. 100.

La détonation peut être déterminée par le frottement au moyen d'une pointe en fer ou aussi par l'action de la chaleur, 160° R. suffisent.

Lorsque l'explosion est produite par simple friction, le phénomène est accompagné d'un dégagement de chaleur qui atteint au moins 200° R.

En remplaçant le chlorure d'antimoine acide par du chlorure double d'antimoine et de sodium, on obtient promptement un dépôt d'apparence métallique, mais ce dépôt ne détone pas par simple frottement avec une pointe; cependant l'explosion se produit lorsqu'on chauffe ou bien encore lorsqu'on soumet le métal à un choc violent.

La conclusion principale que M. Boettger tire de ses recherches

(1) *Poggendorff's Annal*, t. CIV, p. 295.

Digitized by Google

est que dans le corps explosif, le chlorure d'antimoine joue un rôle essentiel et qu'il s'y trouve à l'état de combinaison. Bien qu'il laisse encore à l'état de problème (1) la nature particulière de ce dépôt, il fait voir cependant qu'il n'a rien de commun avec l'alliage pyrophorique de Réaumur, alliage qu'on obtient en incorporant une partie d'antimoine fondu, à 2 parties de fer en fusion.

Sur de nouvelles combinaisons formées par le gaz fluo-silicique; par M. Knop (2). — De l'alcool qui ne renferme que 5 pour 100 d'eau, absorbe rapidement le gaz fluo-silicique sans qu'il se sépare de la silice; le produit de cette absorption n'est pas une simple dissolution, comme on le croyait, mais bien un mélange d'éther silicique et d'acide hydro-fluo-silicique. Ce liquide constitue un acide énergique qui n'attaque pas le verre; il ne décompose pas le carbonate de potasse et ne réagit que très-médiocrement sur le carbonate de chaux. Il est promptement décomposé par du bichromate de potasse, par le chlorate qui donne lieu à du gaz fluo-silicique, de l'éther chlorhydrique et de l'acide acétique; par l'iodure de potassium avec formation d'acide et d'éther iodhydrique ainsi que d'iode libre. Enfin il précipite la

---

(1) Quand on considère les analogies qui rattachent l'antimoine à l'azote, on n'est pas embarrassé de s'expliquer les propriétés détonantes en question; selon nous, la grande mobilité de l'antimoine explosif est due à un composé chloruré de ce métal, analogue au chlorure d'azote, et dans lequel l'antimoine joue le rôle de l'azote. En un mot, le dépôt galvanique d'antimoine, obtenu par la décomposition du chlorure, contient, à l'état d'interposition, une certaine proportion d'un composé qui peut être considéré comme un hydrure d'antimoine, dans lequel une partie de l'hydrogène est remplacé par du chlore.

La production de ce dépôt, sous l'influence de l'eau et d'un courant électrique, n'est pas une objection à cette manière de voir; car le chlorure d'azote si détonant, peut également se produire sous l'influence de la pile; on peut même dire qu'il s'obtient plus aisément par ce moyen que par le procédé suivi par Dulong. J. N.

(2) *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXIV, p. 28.

Digitized by Google

majeure partie des sels métalliques et pourra, ainsi que le pense M. Knop, rendre des services dans l'analyse.

Il en sera de même pour l'analyse immédiate organique; ainsi l'alcool fluosilicé précipite la quinine et la morphine, tandis qu'il ne précipite ni la cinchonine, ni la narcotine.

En traitant ce liquide par de l'urée, M. Knop obtint des combinaisons nouvelles, soit acides, soit basiques, suivant que l'urée a été, ou non, employée en excès. Une première combinaison $Si^2Fl^6 + \left\{\begin{matrix} 3\,Fl\,H \\ 3\,C^2\,H^4\,Az^2\,O^2 \end{matrix}\right\}$ cristallisable, mais déliquescente, s'obtient en faisant dissoudre, à chaud, de l'urée dans de l'alcool fluo-silicé étendu d'alcool absolu; la proportion d'urée doit être insuffisante pour neutraliser le liquide; on ajoute 5 ou 6 volumes d'éther anhydre. Il se précipite un liquide syrupeux que l'on purifie par une nouvelle précipitation et que l'on fait cristalliser sur du chlorure de calcium.

Une autre combinaison, $Si^2\,Fl^6 + 6(C^2\,H^4\,Az^2\,O^2)\,Fl^3\,H^3$ s'obtient en neutralisant le liquide fluo-silicique par de l'urée en dissolution dans l'alcool absolu. Par la neutralisation, le liquide perd la piquante odeur du gaz fluo-silicique et l'échange contre celle de l'alcool pur.

Cette combinaison se volatilise sans résidu mais non sans se décomposer; parmi les produits, on reconnaît le fluo-silicate d'ammoniaque, l'acide cyanhydrique et l'acide cyanurique.

L'alcool fluo-silicé est précipité par une dissolution alcoolique d'aniline. Le précipité paraît différer du fluo-silicate d'aniline deLaurent et Delbos, car il se dissout dans l'eau, sans éprouver d'altération.

Traité par une dissolution de gaz ammoniaque dans de l'alcool absolu en ayant soin de n'en pas mettre assez pour neutraliser l'acide, il se forme un précipité gélatineux, lequel, lavé à l'alcool absolu, offre l'aspect de l'humeur vitrée de l'œil; ce composé est un fluosilicate d'ammonium $4\,Si\,Fl^3 + 5\,AzH^4\,Fl$; chauffé, il se transforme en $4\,Si\,Fl^3 + 4\,Az\,H^4\,Fl$.

Digitized by Google

Sur les principes de l'urine qui réduisent l'oxyde de cuivre; par MM. BABO et MEISSNER (1). — **Présence du sucre dans l'urine normale**; par M. BRUCKE (2). On sait par MM. Leconte, Bonnet et Berlin que le liquide cupro-potassique employé à la recherche du glucose peut éprouver, de la part de l'acide urique, une réduction analogue à celle que produit ce sucre. MM. Babo et Meissner viennent de reconnaître que, dans cette réduction, il se produit de l'allantoïne dont une partie se transforme en urée et en acide oxalique.

La matière colorante de l'urine est sans action sur le réactif en question; il en est de même de la créatine, de la créatinine et de l'acide hippurique; mais les auteurs se sont assurés qu'une réduction peut être déterminée par des acides organiques volatils.

Une cause constante de réduction vient d'être signalée par M. E. Brucke : c'est le glucose que, suivant ce physiologiste, l'urine normale renfermerait toujours. L'auteur insiste d'autant plus sur cette opinion qu'il ne la base pas sur des produits de décomposition, mais bien sur la combinaison directe du sucre avec la potasse, combinaison déjà appliquée par M. Lehmann à la recherche du sucre dans le sang. Le procédé, à ce qu'il paraît, exige l'emploi de beaucoup de précautions ; comme il n'est pas encore connu en France, on trouvera bon que nous le reproduisions avec détail.

A l'urine à examiner on ajoute de l'alcool absolu de manière que ce dernier constitue les $\frac{4}{5}$ du volume total. Ordinairement, l'auteur opère sur 200 centilitres, bien qu'à la rigueur 50 centilitres puissent suffire. Par l'addition de l'alcool, le mélange se trouble et laisse bientôt déposer un précipité que l'on sépare à l'aide d'un filtre. Au liquide limpide on ajoute ensuite, peu à peu et en agitant constamment, une dissolution alcoolique de potasse, et on s'arrête dès que le tournesol rouge est distinctement bleui par le mélange; après quoi on laisse reposer, pendant vingt-quatre heures, dans un lieu frais.

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXIV, p. 120.
(2) *Ibid.*, p. 115.

Digitized by Google

Au bout de ce temps, on décante le liquide avec soin, on renverse le verre à pied sur du papier buvard; lorsque ce dernier reste sec, on relève le verre à pied et on l'abandonne jusqu'à ce qu'il ne s'en exhale plus d'odeur alcoolique; on remarquera alors que le fond du vase ainsi qu'une partie des parois sont tapissés d'une couche cristalline qui représente le sucrate de potasse en question. Le dépôt en est riche lorsqu'il donne au verre les apparences du verre gelé; au contraire, une cristallisation grumeuse ou grenue indique la présence de matières étrangères.

Le sucrate de potasse est très-soluble dans l'eau; avec une dissolution pareille, il est facile de reproduire les diverses expériences propres à caractériser le glucose, expériences suffisamment connues pour que nous puissions nous dispenser d'y revenir.

Sur la formation de l'acide hippurique dans l'organisme humain; par M. Weissmann (1).—L'auteur a reconnu que l'acide hippurique se rencontre constamment dans l'urine humaine, dans des proportions variables avec le régime : le minimum d'acide hippurique correspond à une alimentation exclusivement azotée; la proportion s'accroît avec une alimentation mixte.

Chez les herbivores, l'acide hippurique diminue sensiblement lorsqu'à leur nourriture normale on en substitue une autre; l'expérience en a été faite sur des lapins qui ont été nourris avec du pain.

De ces résultats, M. Weissmann conclut que l'albumine, le gluten et l'amidon sont sans influence sur l'élaboration de l'acide hippurique.

Par des expériences exécutées sur lui-même, l'auteur a reconnu dans son urine, en moyenne, 0,14 pour 100 d'acide hippurique lors d'une alimentation mixte; cette proportion se réduisit à 0,08 pour 100 après deux jours d'un régime composé de 15 œufs et de 1/2 kilogramme de viande; ce chiffre se main-

---

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXIV, p. 106.

Digitized by Google

tint à peu près invariable pendant toute la durée de ce régime.

Il en fut de même d'un régime exclusivement composé de pain et d'eau et qui dura 7 jours.

Pour s'assurer que le peu d'acide hippurique obtenu dans ces conditions n'est pas le résidu du régime antérieurement suivi, l'auteur examina l'urine de malades atteints de typhus et qui ne se nourrissaient, depuis 2-4 semaines, que de lait et de bouillon. Douze observations faites avec 7 malades amenèrent en moyenne 0,05 pour cent d'acide hippurique (1).

L'auteur croit avoir observé une diminution de cet acide dans trois cas de diabètes.

Voici le procédé analytique employé : on prend environ 20 centigrammes d'urine que l'on évapore rapidement ; lorsque le résidu est à peu près sec on l'additionne de 5 à 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et on agite avec 6 ou 10 fois son volume d'éther pur. Après l'évaporation de ce dernier, il reste des cristaux d'acide hippurique colorés en brun ; les décolorer à l'aide du charbon animal entraînerait à des pertes ; l'auteur préfère les peser dans cet état, la matière colorante ne s'y trouvant qu'en proportion très-faible.

Pour que le procédé soit applicable il faut que le liquide à examiner contienne au moins 0,05 pour 100 d'acide hippurique.

La prompte évaporation que recommande M. Weissmann, a pour but de coaguler la matière gélatineuse qui autrement troublerait l'essai et empêcherait l'éther de bien surnager la matière.

Il est essentiel que l'éther soit exempt d'alcool, sinon il dissoudrait de l'urée qui se déposerait ensuite, en cristaux, avec l'acide hippurique.

Sur la xanthoxyline; par M. Stenhouse (1). — Contrairement à ce qui était admis, la xanthoxyline est exempte d'azote;

---

(1) L'auteur est-il bien sûr que le lait ne contient pas d'acide hippurique? J. N.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 236.

celui qu'on y a trouvé a été probablement introduit par l'ammoniaque employée à purifier ce principe immédiat (1).

Voici comment M. Stenhouse obtient ce produit : on écrase la graine de poivre du Japon et on soumet à la distillation avec de l'eau. La vapeur de cette dernière entraîne avec elle une huile volatile qui se condense avec elle et qui, par le refroidissement, abandonne un stéaroptène qui constitue la xanthoxyline impure.

On la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool; elle se présente alors en aiguilles soyeuses à saveur légèrement aromatique, fusibles à 80°; la matière se fige à 780°, mais si l'on chauffe davantage, elle distille sans éprouver d'altération.

La xanthoxyline est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Voici les résultats fournis par l'analyse et par le calcul.

	trouvé				*calculé*
C —	60,88 —	60,91 —	61,11	—	61,22
H	6,31	6,11	6,00		6,12

La dissolution alcoolique de ce stéaroptène ne précipite ni les sels d'argent ni ceux de plomb. L'acide azotique le transforme en acide oxalique.

La partie liquide de l'huile volatile du poivre du Japon offre la composition de l'essence de térébenthine; elle bout à 160° C et l'auteur lui donne le nom de *xanthoxylène*. Elle est incolore, fortement réfringente, possède une odeur aromatique agréable, et ne forme pas de combinaison cristallisable avec l'acide chlorhydrique.

Préparation de l'acétate tribasique de plomb (2); par M. ROCHLEDER. — M. Rochleder a observé que le contact de l'argent métallique favorise grandement la dissolution de la litharge dans l'acétate de plomb. D'après ce savant, il faut moins d'une demi-heure pour obtenir plusieurs kilogrammes d'acétate tribasique de plomb, lorsque l'oxyde de plomb, est introduit peu à peu dans la dissolution aqueuse d'acétate de plomb chauffée à l'ébullition dans une bassine en argent. J. NICKLÈS.

---

(1) *Journal de Pharmacie*, t. XXV, p. 399.
(2) *Journal f. prakt. Chem.*, t. LXXIV, p. 28.

Digitized by Google

Sur la synthèse des carbures d'hydrogène;

Par M. Marcellin Berthelot.

(Extrait, par l'auteur, des *Annales de Chimie et de Physique.*)

« Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir à des lois » tout autres que dans la nature inorganique : les produits qui » résultent de l'action réciproque de ces éléments diffèrent donc » de ceux que nous présente la nature inorganique. Si l'on par- » venait à trouver la cause de cette différence, on aurait la clef » de la théorie de la chimie organique; mais cette théorie est » tellement cachée que nous n'avons aucun espoir de la décou- » vrir, du moins quant à présent. » Ces paroles de Berzélius, écrites il y a neuf ans (1), s'accordent avec la marche suivie par la chimie jusqu'à ces derniers temps : car elle peut décomposer les substances organiques formées sous l'influence de la vie, mais elle ne savait point les recomposer avec les corps élémentaires.

Partis de l'étude des principes immédiats qui entrent dans la constitution des êtres vivants, les chimistes se sont bornés d'abord à les extraire, à les définir, à les étudier en eux-mêmes et à reconnaître la nature des produits ultimes de leur décomposition : carbone, hydrogène, azote, eau, acide carbonique, ammoniaque, etc. Plus tard, ils ont cherché à les transformer les uns dans les autres en les détruisant par les réactifs d'une manière graduelle et régulière : c'est ainsi que, des composés complexes, fixes et souvent incristallisables, formés sous l'influence de la vie, on passe aux substances volatiles et définies : par exemple, de l'amidon au sucre, du sucre à l'alcool, de l'alcool à l'acide acétique, etc. C'est ainsi que des composés ternaires formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, on passe aux carbures d'hydrogène; c'est ainsi que l'on groupe autour des alcools la plupart des composés organiques. En un mot, au lieu de décomposer complétement et du premier coup les combinaisons organiques for-

(1) *Traité de Chimie*, t. V, p. 1, traduction française (1849).

Digitized by Google

mées sous l'influence de la vie, on les décompose par degrés successifs et suivant une échelle régulière, en passant du composé primitif à des composés moins compliqués, de ceux-ci à d'autres, et ainsi de proche en proche; jusqu'à ce que l'on atteigne les termes simples d'une destruction totale.

Mais on ne savait point jusqu'ici remonter cette échelle, partir des corps élémentaires pour former, par le seul jeu des affinités que l'on a coutume de mettre en œuvre dans la nature inorganique, des carbures d'hydrogène, puis des alcools et des composés oxygénés de plus en plus compliqués.

Aussi tous les auteurs qui ont exposé cette science en marchant du connu à l'inconnu, sans autre point d'appui que les considérations expérimentales, ont-ils dû prendre leur point de départ dans l'étude des produits immédiats de l'organisation : on procède, en général, du ligneux et de l'amidon au sucre, du sucre à l'alcool, de l'alcool aux carbures d'hydrogène. Mélange singulier, quoique nécessaire, de chimie et d'histoire naturelle qui ôte à la science une partie de sa rigueur abstraite.

Mais les exemples de synthèse étaient si rares, tellement isolés et si peu féconds que la plupart des esprits étaient portés à regarder comme chimérique l'espérance de refaire d'une manière générale les substances organiques au moyen des corps simples qui les constituent. Quelles que fussent les opinions spéculatives sur cet objet, aucun alcool n'avait été produit expérimentalement au moyen d'un carbure d'hydrogène, aucun carbure n'avait été formé avec ses éléments. En envisageant l'extrême mobilité des composés organiques, leur physionomie particulière, la facilité avec laquelle les forces les plus faibles opèrent leur destruction, plusieurs chimistes ont même pensé que leur formation au sein des organismes vivants dépendait, « de l'action mystérieuse de » la force vitale, action opposée, en lutte continuelle avec celles » que nous sommes habitués à regarder comme la cause des » phénomènes chimiques ordinaires. » C'est ainsi que Gerhardt avait pu dire, il y a quelques années : J'y démontre que le chi- » miste fait tout l'opposé de la nature vivante, qu'il brûle, détruit, » opère par analyse; que la force vitale seule opère par synthèse, » qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques. » *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, tome XV, page 498.)

Digitized by Google

En un mot, la science avait procédé jusqu'ici par voie analytique, et établi peu à peu les lois générales de ces transformations infinies qu'éprouvent de la part des réactifs les substances organiques. Mais cette analyse est-elle complète ? Ces lois donnent-elles une idée suffisante de toutes les forces qui président à la formation des substances organiques ?

C'est ce que la synthèse peut seule démontrer ; seule elle peut établir d'une manière définitive l'identité des forces qui agissent dans la chimie minérale avec celles qui agissent dans la chimie organique, en montrant que les premières suffisent pour reproduire tous les effets et tous les composés auxquels les secondes donnent naissance.

C'est cette œuvre que j'ai poursuivie depuis plus de huit années et dont le présent Mémoire renferme le point de départ. En effet, j'ai réussi à former, par voie purement chimique, les principaux carbures d'hydrogène au moyen de composés minéraux ; à l'aide de méthodes générales j'ai transformé les carbures en composés alcooliques. J'ai trouvé divers procédés généraux qui permettent de métamorphoser un acide, un composé oxygéné dans l'alcool correspondant ; un composé simple, dans une substance plus carburée et d'un ordre de complication plus élevé : en un mot, tous les premiers termes de la synthèse, et les plus difficiles, se trouvent réalisés. L'intervention des actions lentes, des affinités faibles et délicates, suffit pour atteindre le but. Elle permettra d'aller plus loin, car, à mesure que l'on s'élève à des composés plus compliqués, les réactions deviennent plus faciles et plus variées, et les ressources de la synthèse augmentent à chaque pas nouveau.

Les expériences relatives à la transformation des carbures d'hydrogène en alcools ont déjà été développées dans les *Annales de chimie et de physique*, années 1855 et 1857 ; je vais exposer celles qui concernent la synthèse des carbures d'hydrogène suivants :

Gaz des marais	C^2H^4
Gaz oléfiant	C^4H^4
Propylène	C^6H^6
Butylène	C^8H^8
Amylène	$C^{10}H^{10}$
Benzine.	$C^{12}H^6$
Naphtaline	$C^{20}H^8$

Digitized by Google

Le carbone ne se combine pas directement avec l'hydrogène, mais on peut chercher à réaliser cette combinaison par des procédés indirects et en profitant de l'état naissant, c'est-à-dire de l'aptitude à entrer dans une combinaison nouvelle que possèdent les corps, au moment où ils sortent d'une autre combinaison.

Pour prévenir tout soupçon relatif à l'origine des matières premières employées dans ces expériences, on a tiré le carbone de combinaisons purement minérales et notamment du carbonate de baryte. Car, dans les expériences de synthèse, les résultats ne peuvent être regardés comme concluants que s'ils ont été obtenus avec des composés parfaitement définis, tels que les corps gazeux, volatils ou cristallisés, et s'ils ont été réalisés par une série d'opérations dans lesquelles on a employé seulement des réactifs, des agents et des dissolvants purement minéraux. Les résultats contenus dans ces recherches ont été réalisés avec toute la rigueur des conditions précédentes. Mais les substances d'origine organique, et notamment le charbon, ont été formellement exclues de ces expériences, parce que les résultats auxquels aurait pu conduire leur emploi seraient nécessairement douteux; en effet, toutes ces substances, et le charbon en particulier retiennent presque constamment de petites quantités d'hydrogène, et conservent d'ordinaire une structure spéciale, dépendant de leur origine organique, que l'on ne saurait reproduire à volonté, et dont on ne peut pas apprécier l'influence sur les phénomènes.

La formation des carbures d'hydrogène les plus simples étant démontrée, on peut, avec ces carbures, former des composés oxygénés; ces composés deviennent à leur tour le point de départ de carbures d'hydrogène plus compliqués que ceux qui leur ont donné naissance; avec les carbures nouveaux, on forme des combinaisons oxygénées correspondantes et l'on s'élève ainsi, par une série graduelle et régulière de transformations, à des composés de plus en plus compliqués.

L'ensemble de ces résultats va être exposé dans l'ordre suivant :

Première partie.—Transformation des composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène.

Digitized by Google

Deuxième partie. — Transformation du sulfure de carbone en carbures d'hydrogène.

Troisième partie. — Transformation des chorures de carbone en carbures d'hydrogène.

Quatrième partie. — Formation de carbures d'hydrogène plus compliqués par l'action de la chaleur sur les acétates et sur les butyrates.

PREMIÈRE PARTIE.

TRANSFORMATION DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

La transformation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone en carbures d'hydrogène est l'expérience de synthèse la plus concluante que l'on puisse réaliser : car l'acide carbonique et l'oxyde de carbone sont doués de propriétés constantes et nettement définies en vertu de leur état gazeux ; ils peuvent être obtenus, soit avec le carbone lui-même, soit avec une combinaison quelconque de ce corps simple, quel qu'en soit l'état actuel, la stabilité et l'origine, et notamment avec des carbonates naturels, composés purement minéraux et susceptibles d'être toujours reproduits dans un état identique. On peut d'ailleurs prendre à volonté pour point de départ l'acide carbonique ou l'oxyde de carbone : car ces deux corps peuvent être aisément transformés l'un dans l'autre, à l'aide d'agents purement minéraux.

Divers procédés ont été employés dans le cours de ces recherches pour changer les composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène : ce qui rend surtout ce changement difficile, c'est la stabilité extrême des composés oxygénés du carbone opposée à la facile décomposition des carbures d'hydrogène.

Quel que soit l'agent employé, il n'est guère possible de décomposer directement l'oxyde de carbone à une température inférieure à celle d'un rouge vif, c'est-à-dire à une température inférieure à celle à laquelle cessent d'exister les carbures d'hydrogène, aussi bien que les autres composés organiques. On sait d'ailleurs que l'on ne réussit point en général à produire une combinaison en faisant réagir les corps à une température

Digitized by Google

voisine de celle de la destruction de cette combinaison : car la plupart des faits semblent indiquer que les forces mises en jeu dans la combinaison qui s'effectue à une certaine température, avant de se renverser pour la décomposition à une température plus haute, cessent de donner lieu à des effets sensibles de combinaison ou de décomposition durant un intervalle plus ou moins étendu.

Aussi les procédés de réduction directe des oxydes de carbone par les composés hydrogénés n'ont-ils point fourni de résultats satisfaisants : il a été nécessaire d'effectuer l'hydrogénation du carbone en deux temps.

D'abord on engage le carbone dans une combinaison organinique proprement dite, en produisant l'acide formique par l'union directe de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau (1).

On obtient ainsi un premier composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, identique avec l'un de ceux qui se produisent sous l'influence de la vie : il offre, dans sa stabilité et dans ses réactions, les mêmes caractères généraux, c'est-à-dire cette même propriétéde se transformer graduellement sous l'influence de forces peu énergiques, en donnant naissance à de nouveaux composés, analogues à lui-même et formés également par l'union du carbone avec l'hydrogène. En vertu de ces propriétés, l'acide formique se prête à la formation de nouveaux composés organiques; c'est le premier anneau de la série auquel on parvient à rattacher successivement tous les autres.

I. *Transformation de l'acide formique en carbures d'hydrogène. — Synthèse du gaz des marais, du gaz oléfiant et du propylène.*

L'acide formique est un composé ternaire : il est formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Dès lors il suffira d'enlever l'oxygène qu'il renferme par un procédé quelconque, sans dé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 479 (1856).

Digitized by Google

truire l'association du carbone et de l'hydrogène, pour obtenir des carbures d'hydrogène.

Cette élimination de l'oxygène, indépendamment de l'hydrogène, est loin d'être facile. En effet l'acide formique isolé n'est susceptible jusqu'ici que de deux réactions : tantôt l'hydrogène se sépare uni à la moitié de l'oxygène sous forme d'eau, le reste de l'oxygène demeurant uni au carbone sous forme d'oxyde de carbone, c'est-à-dire que l'on retourne au point de départ; tantôt le carbone de l'acide formique s'oxyde plus ou moins complétement, l'hydrogène se dégageant à l'état libre ou combiné avec l'oxygène sous forme d'eau. Dans tous les cas, l'hydrogène se sépare sans avoir contracté de combinaison avec le carbone.

Mais voici par quel mécanisme on peut réaliser cette combinaison. Il suffit de désoxyder une portion de l'acide formique aux dépens d'une autre portion, laquelle devient apte à agir sur l'hydrogène : on oppose ainsi à elle-même l'affinité si puissante que le carbone présente vis-à-vis de l'oxygène. Ce partage peut être provoqué par l'intervention d'une base puissante, la baryte, laquelle détermine à une haute température la formation de l'acide carbonique auquel elle demeure combinée. Or l'acide carbonique renferme plus d'oxygène que l'acide formique: la proportion est telle, que si une portion du carbone du formiate de baryte se sépare sous forme de carbonate de baryte en se suroxydant, le reste des éléments sera constitué par du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène à équivalents égaux :

$$C^2H\ Ba\ O^4 = CO^2, Ba\,O + (C\,HO).$$

Ce carbone, cet hydrogène et cet oxygène, ainsi mis en rapport à l'état naissant au sein d'une même substance, réagissent les uns sur les autres, de façon à produire toutes les combinaisons stables dans les conditions de l'expérience. Or les trois corps simples sont dans des proportions relatives telles, qu'ils ne peuvent se résoudre entièrement en composés binaires oxygénés; une portion de l'hydrogène ou du carbone se trouvera nécessairement mise en liberté, à moins que ces deux corps n'entrent en combinaison réciproque : ce dernier cas se trouve en effet réalisé sur une portion de la matière entrée en réaction.

Digitized by Google

D'où résultent des carbures d'hydrogène, parmi lesquels on a pu isoler et caractériser le gaz des marais, le gaz oléfiant et le propylène.

En résumé, l'oxyde de carbone uni aux éléments de l'eau produit l'acide formique, et le formiate de baryte distillé produit des carbures d'hydrogène : c'est le point de départ de la synthèse des matières organiques.

Voici le détail des deux principales expériences : l'une d'elles a été exécutée sur de l'acide formique préparé directement au moyen de l'oxyde de carbone.

Cette expérience étant fondamentale, il est nécessaire de la décrire avec développement. Elle se compose de quatre périodes successives :

1° Production du formiate de potasse avec des éléments minéraux.

2° Transformation du formiate de potasse en formiate de baryte.

3° Distillation du formiate de baryte.

4° Isolement du gaz oléfiant et du propylène; transformation du gaz oléfiant en sulfovinate de baryte.

1. On a préparé de l'oxyde de carbone en chauffant au rouge vif un mélange de limaille de fer et de carbonate de baryte naturel ; ce gaz se trouve ainsi formé à l'aide d'éléments minéraux et susceptibles d'être reproduits à volonté dans leur état actuel. Après avoir lavé préalablement cet oxyde de carbone dans la potasse et dans l'acide sulfurique, on en a rempli soixante ballons, de 1 litre chacun, contenant de la potasse. Voici le mode opératoire relatif à ce remplissage. On choisit des ballons à long col, suffisamment épais pour résister à la pression d'une atmosphère; on les lave, on les sèche; puis on introduit dans chacun d'eux 8 à 10 grammes d'eau et 8 à 10 grammes de potasse solide, parfaitement exempte de matières organiques. On étrangle à la lampe le col du ballon sur deux points, de façon à le terminer par une sorte d'ampoule à l'extrémité de laquelle on puisse fixer un caoutchouc.

A ce caoutchouc on adapte un robinet qui se trouve ainsi annexé au ballon. On met en communication ce robinet, à l'aide d'un second tube de caoutchouc suivi d'un tube de plomb,

Digitized by Google

avec une machine pneumatique, et on fait le vide dans le ballon, aussi exactement que possible. Cela fait, on ferme le robinet du ballon, on détache le caoutchouc qui le joint au tube de plomb et on le met en communication avec un gazomètre rempli d'oxyde de carbone; on ouvre avec précaution le robinet du ballon et ceux du gazomètre, de façon à produire un remplissage graduel et régulier; l'eau contenue dans le réservoir du gazomètre remplace à mesure le gaz qui s'écoule dans le ballon, et son niveau permet de remplir le ballon d'oxyde de carbone sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique. A ce moment, on ferme tous les robinets, on détache le ballon, on le transporte près de la lampe d'émailleur, on ouvre son robinet et on ferme le ballon à la lampe en effilant l'étranglement compris entre le col et son ampoule.

Quand tous les ballons sont remplis, on les emballe avec du foin et des linges dans de grandes chaudières, on remplit d'eau les chaudières et on fait bouillir, en renouvelant l'eau à mesure qu'elle s'évapore.

A la fin de chaque semaine, on retire de la chaudière et on ouvre sous le mercure un petit ballon destiné à servir de témoin : l'absorption de l'oxyde de carbone n'a été trouvée complète qu'au bout de trois semaines, durant lesquelles la température des chaudières avait été maintenue à 100 degrés pendant plus de 200 heures. Le temps nécessaire pour obtenir ce résultat est plus long que celui qui a été indiqué à l'occasion de la synthèse de l'acide formique : cette différence de durée paraît due à la proportion de potasse, beaucoup plus faible dans la dernière expérience que dans les premières.

2. L'absorption de l'oxyde de carbone et sa transformation en formiate de potasse étant terminées, il est nécessaire d'isoler l'acide formique et de le changer en formiate de baryte. C'est ce qu'il est facile de réaliser. Il suffit de saturer la potasse par l'acide sulfurique et de distiller pour isoler l'acide formique; puis on le sature par du carbonate de baryte et on obtient par évaporation le formiate de baryte.

A cet effet, on ouvre les ballons, on en délaye le contenu dans une quantité d'eau distillée la plus petite possible, on les rince avec un peu d'eau : on obtient ainsi une dissolution aqueuse de

Digitized by Google

formiate de potasse renfermant un excès d'alcali et diverses substances minérales empruntées au verre des ballons; on la sature exactement par de l'acide sulfurique pur étendu de son volume d'eau; dans la liqueur cristallise du sulfate de potasse que l'on sépare par décantation; on ajoute alors à cette liqueur une proportion d'acide sulfurique suffisante pour saturer toute la potasse unie à l'acide formique, et on distille avec ménagement. Quand la plus grande partie de l'eau chargée d'acide formique a distillé, on laisse refroidir, et on sépare une nouvelle proportion de sulfate de potasse cristallisé; on continue la distillation. Vers la fin, on ajoute de l'eau dans la cornue et on prolonge la distillation, en répétant cette addition d'eau jusqu'à ce que le liquide distillé ne présente plus sensiblement de réaction acide. On réunit alors tous les liquides obtenus par la distillation : ils renferment l'acide formique; on le sature par le carbonate de baryte, en complétant la saturation sous l'influence d'une légère chaleur, et on évapore à cristallisation la liqueur filtrée.

Le poids du formiate de baryte obtenu s'est élevé à près de 300 grammes.

3. On l'a soumis à l'action de la chaleur pour obtenir les carbures d'hydrogène.

Les carbures que l'on se propose d'isoler peuvent être de trois espèces : les uns liquides ou solides; les autres gazeux et susceptibles de former des bromures liquides, volatils et définis, tels sont le gaz oléfiant et le propylène; enfin les derniers sont gazeux et incapables de s'unir directement au brome dans les conditions ordinaires, tel est le gaz des marais. Les appareils sont disposés de façon à obtenir séparément ces trois espèces de composés. En voici la description :

Le formiate de baryte est contenu dans une cornue de grès verni d'une capacité inférieure à un demi-litre. La cornue communique avec deux petits flacons vides et entourés d'eau froide, placés l'un à la suite de l'autre et destinés à la condensation des liquides; puis vient une éprouvette à pied, de forme ovoïde, contenant 30 à 40 grammes de brome placés sous une couche d'eau. Les gaz, dégagés par la cornue et refroidis dans les deux premiers flacons, barbottent dans le brome liquide; le gaz

Digitized by Google

oléfiant et le propylène s'y condensent sous forme de bromures liquides; les gaz non absorbés passent, mélangés avec la vapeur du brome, sur la cuve à eau où ils sont recueillis. Afin de diminuer les chances de fuite qui résultent de la porosité de la cornue, tout l'appareil doit être construit de façon à permettre le dégagement des gaz sous des pressions aussi faibles que possible, sans nuire toutefois à leur absorption par le brome.

Le brome, seul réactif employé dans cette expérience pour la condensation des carbures, ne contenait pas de matière organique en proportion sensible : car 300 grammes de ce brome se sont dissous dans une lessive alcaline, sans laisser de résidu; et 300 grammes du même brome ont pu être évaporés dans un courant d'hydrogène pur sans laisser davantage de résidu.

L'appareil disposé, on chauffe la cornue en l'entourant de charbons avec précaution : les gaz se dégagent, traversent le brome et sont recueillis sur la cuve à eau. Dans les deux premiers flacons se condensent de l'eau et une petite quantité de liquides empyreumatiques.

Quand l'expérience est terminée, on étudie les produits auxquels elle a donné naissance.

La cornue refroidie est brisée pour en examiner le contenu : c'est du carbonate de baryte pur ou sensiblement, mêlé intimement avec une petite proportion de carbone noir et amorphe. Ce carbone est remarquable par son origine; car il vient du carbonate de baryte primitif, et consécutivement du carbone de l'oxyde de carbone.

Le liquide contenu dans les flacons est formé de deux couches : la plus grande masse est de l'eau chargée d'une faible proportion de substances empyreumatiques; au fond des vases se trouvent quelques gouttes d'un liquide goudronneux dont l'odeur est tout à fait analogue à celle des produits de la distillation du sucre ou de l'acide tartrique. La quantité de ce liquide était trop faible pour permettre un examen plus approfondi; mais il est évident que c'est là un composé hydrocarboné complexe, analogue à ceux qui prennent naissance dans la destruction par la chaleur des composés organiques proprement dits.

Le brome, dissous dans une lessive de soude moyennement concentrée et employée en excès, a abandonné plusieurs gram-

Digitized by Google

mes d'un liquide neutre, plus dense que l'eau, analogue à la liqueur des Hollandais et sur lequel on reviendra tout à l'heure.

Les gaz recueillis par la cuve à eau sont un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de gaz des marais, C^2H^4 ; la proportion de ces gaz varie aux diverses époques de l'expérience. Ainsi l'un de ces gaz, privé d'acide carbonique, renfermait :

Gaz des marais.	10,0
Oxyde de carbone	49,5
Hydrogène.	40,0
Azote	0,5
	100,0

4. La condensation du gaz oléfiant et du propylène dans le brome permet de séparer ces carbures d'hydrogène des autres gaz combustibles produits simultanément : on les recueille ainsi, quelque faible que soit leur proportion ; et la formation des bromures liquides, définis, inattaquables à froid, et même à une température de 50 à 60 degrés, par une lessive alcaline étendue ou concentrée, fournit un premier indice de l'existence des carbures qui possèdent la composition de l'hydrogène bicarboné.

On purifie ces bromures en les distillant avec ménagement : la plus grande quantité distille au voisinage de 130 degrés, une proportion sensible de 130 à 150 degrés, quelques gouttes passent encore à une température plus haute.

Ces degres de volatilité correspondent aux points d'ébullition du bromure de gaz oléfiant, du bromure de propylène, etc. Mais les indices obtenus dans les expériences précédentes doivent être contrôlés par des analyses et par une étude directe des carbures d'hydrogène. Il est donc nécessaire de décomposer les bromures et d'en séparer le brome, afin d'isoler à l'état libre les carbures dont on soupçonne l'existence.

On opère cette régénération en faisant réagir sur les bromures, du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium à la température de 275 degrés, conformément aux procédés décrits

Digitized by Google

dans le Mémoire relatif aux substitutions inverses (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 54).

En opérant sur le mélange des bromures préparés dans les expériences précédentes, et distribués dans trois tubes, on a obtenu plus d'un demi-litre de gaz régénéré. On sait que le carbone de ce gaz provient de 60 litres d'oxyde de carbone.

Ce gaz est un mélange de gaz oléfiant, C^4H^4, de propylène, C^6H^6, d'hydrure d'éthyle, C^4H^6, d'un peu d'acide carbonique et d'une trace d'azote. Le gaz oléfiant et le propylène sont régénérés directement de leurs bromures, tandis que l'acide carbonique et l'hydrure d'éthyle sont des produits secondaires développés au moment de cette régénération; l'azote vient de l'air des appareils.

Voici quels nombres a fourni l'analyse des gaz combustibles :

Gaz oléfiant.	76
Propylène.	15
Hydrure d'éthyle	9
	100

Cette analyse établit la formation du gaz oléfiant et du propylène au moyen du formiate de baryte préparé avec de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire avec des éléments purement minéraux. L'identité du gaz oléfiant ainsi formé avec le gaz oléfiant ordinaire résulte, non-seulement de sa composition, mais du mode d'action caractéristique qu'exerce sur ce gaz l'acide sulfurique concentré. Pour la confirmer, on a poussé jusqu'au bout l'étude des produits définis de cette dernière réaction.

On a pris le gaz régénéré des bromures et non employé dans les analyses : son volume s'élevait à près d'un demi-litre. On l'a agité pendant une minute avec l'acide sulfurique concentré pour éliminer le propylène. Le reste du gaz a été introduit dans un flacon et agité trois mille fois avec une autre proportion d'acide sulfurique concentré. Au bout de ce temps, tout le gaz oléfiant s'est trouvé combiné avec l'acide sulfurique. sous forme d'acide sulfovinique; on a étendu d'eau le liquide et on l'a saturé par du carbonate de baryte; la liqueur filtrée et évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide, a fourni des cristaux définis de sulfovinate de baryte.

Digitized by Google

Ainsi, dans la série des expériences qui précèdent et dont l'exécution a duré plusieurs mois, le carbone contenu dans le carbonate de baryte, après avoir été changé successivement en oxyde de carbone, en formiate de potasse, en acide formique, en formiate de baryte, en gaz oléfiant, en bromure de ce gaz, en gaz oléfiant pour la seconde fois, enfin en acide sulfovinique et en sulfovinate de baryte, après avoir passé par dix combinaisons successives et traversé cinq fois l'état gazeux, sans jamais avoir été en contact avec aucune substance organique, se trouve définitivement fixé dans un composé organique cristallisé, défini, et dont la transformation en alcool ne présente aucune difficulté. Cette expérience démontre donc complétement la formation de l'alcool au moyen d'éléments purement minéraux : le carbonate de baryte et l'eau sont les seuls composés qui aient fourni leurs éléments à l'alcool formé.

L'expérience fondamentale qui vient d'être développée avait été précédée par un grand nombre d'autres, exécutées sur les formiates préparés par des procédés plus faciles, et destinées à fixer les conditions de l'expérience principale.

Parmi ces essais, on décrira seulement le suivant dans lequel la transformation en alcool du gaz oléfiant des formiates a été poussée jusqu'au bout. Cet essai, exécuté sur une proportion de matière plus considérable, a été spécialement consacré à étudier la nature et les proportions relatives des produits multiples formés dans la décomposition du formiate de baryte par la chaleur.

On a préparé cette fois le formiate de baryte au moyen de l'acide formique produit aux dépens de l'acide oxalique, c'est-à-dire non plus aux dépens de l'oxide de carbone libre, mais aux dépens de l'oxyde de carbone naissant. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ s., XLVI, p. 484.)

On a saturé 1 kilogramme d'acide formique par du carbonate de baryte et on a fait cristalliser le formiate de baryte ; on a mis de côté les dernières eaux mères, afin de prévenir tout soupçon relatif à la pureté du sel, et on a opéré seulement sur les deux kilogrammes de formiate de baryte obtenus en premier lieu.

On a distillé en deux fois cette proportion de formiate de ba-

Digitized by Google

ryte préalablement desséché, en opérant exactement comme il a été dit précédemment ; les appareils étaient disposés de la même manière et se composaient :

1° D'une cornue de grès ;

2° De deux petits flacons vides destinés à recueillir les liquides ;

3° De deux éprouvettes ovoïdes contenant le brome destiné à condenser les carbures ;

4° D'un flacon laveur contenant de la soude ;

5° D'une cuve à eau pour recueillir les gaz.

A la fin de l'expérience, la cornue renferme un mélange de carbonate de baryte et de carbone noir et amorphe, dans la proportion de 1,1 de carbone pour 98,9 de carbonate de baryte.

Les premiers flacons contiennent 50 grammes d'eau chargée d'une faible proportion de substances pyrogénées, et environ 1gr.,5 d'une huile pesante, empyreumatique, insoluble dans l'eau et analogue à celle qui se forme dans la distillation du sucre.

Le brome des éprouvettes, dissous dans une lessive de soude employée en excès, a abandonné près de 25 grammes de bromures liquides analogues à la liqueur des Hollandais.

Les gaz recueillis sur la cuve à eau sont un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de gaz des marais ; leur proportion relative varie extrêmement d'une opération à l'autre, et jusque dans la durée d'une même opération.

L'un de ces gaz renfermait :

Gaz des marais.	4
Oxyde de carbone	37
Hydrogène.	42
Acide carbonique.	16
Azote.	1
	100

Un gaz, privé de son acide carbonique et recueilli sur l'eau dans une autre expérience, renfermait :

Digitized by Google

Gaz des marais.	11
Oxyde de carbone	39
Hydrogène.	50
	100

Ces analyses et plusieurs autres qu'il serait superflu de transcrire, confirment la formation du gaz des marais dans la distillation des formiates.

Les bromures d'hydrogène carbonés ont été l'objet d'une étude particulière. On les a isolés et distillés; on a obtenu à l'aide de deux séries successives de distillations fractionnées :

1° Un liquide neutre, volatil vers 130 degrés et présentant les propriétés du bromure de gaz oléfiant : c'est le produit principal.

2° Un liquide neutre, volatil entre 145 et 150 degrés, présentant les propriétés du bromure de propylène. Ce liquide est beaucoup moins abondant que le précédent.

3° Une petite quantité de liquides bromurés volatils de 150 à 190 degrés, et même de liquides non volatils à cette dernière température, à laquelle le mélange sur lequel on opère commence à se décomposer.

D'après les expériences relatives à la distillation des acétates, des butyrates, etc., qui seront développées plus loin, il est probable que les derniers liquides bromurés renferment du bromure de butylène, du bromure d'amylène, etc.; mais leur proportion était trop faible pour permettre un examen approfondi.

On a régénéré le gaz oléfiant et le propylène de leurs bromures en chauffant ces derniers composés à 275 degrés avec de l'eau de cuivre et de l'iodure de potassium.

Voici l'analyse des gaz combustibles fournis par ces deux bromures.

Gaz régénéré, 100 volumes.

Gaz oléfiant, C^4H^4	84.0
Hydrure d'éthyle, C^4H^6. . . .	4,5
Oxyde de carbone.	7,0
Hydrogène	4,5
	100,0

Digitized by Google

Bromure de propylène. — Gaz régénéré.

Propylène, C^6H^6	55
Hydrure de propyle, C^6H^8. . .	15
Hydrogène.	30
	100

Le gaz oléfiant régénéré dans les expériences qui précèdent, a été soumis à une série de transformations définies, de façon à établir avec certitude son identité complète avec le gaz oléfiant ordinaire.

Dans ce but, on l'a agité avec l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il fût complétement absorbé et changé en acide sulfovinique, puis l'acide a été étendu d'eau avec précaution, de façon à éviter tout dégagement notable de chaleur; on a saturé par du carbonate de baryte, filtré, évaporé au bain-marie pour obtenir du sulfovinate de baryte. Ce sel est défini par sa cristallisation en tables rhomboïdales douées d'un éclat tout particulier. Mêlé intimement avec du benzoate de potasse, introduit dans une cornue tubulée et chauffé au bain d'huile entre 200 et 220 degrés, il a fourni de l'éther benzoïque, c'est-à-dire un nouveau composé caractéristique. Cet éther benzoïque, chauffé à 100 degrés dans un tube scellé avec une dissolution aqueuse de potasse, s'est dissous entièrement et décomposé en régénérant du benzoate de potasse et de l'alcool. Enfin on a pu isoler par une dernière distillation cet alcool lui-même.

Ainsi le gaz oléfiant, formé au moyen des éléments du formiate de baryte, a pu être changé successivement en acide sulfovinique, sulfovinate de baryte, éther benzoïque et alcool; il possède donc non-seulement la composition, mais tous les caractères du gaz oléfiant ordinaire.

Cette série d'expériences est une nouvelle démonstration de la formation de l'alcool au moyen d'éléments purement minéraux.

Pour caractériser complétement les réactions qui donnent naissance aux carbures d'hydrogène dans la décomposition du formiate de baryte par la chaleur, on a déterminé les propor-

Digitized by Google

tions relatives des divers produits de cette distillation. Bien que ces produits varient dans leur nature et dans leur proportion, suivant les conditions de chaque opération et dans le cours d'une opération, on peut cependant représenter les résultats moyens de l'ensemble des expériences de la manière suivante :

D'après ces résultats moyens,

100 parties de formiate de baryte ont donné :

Carbonate de baryte.	87,6
Carbone.	1,1
Eau.	2,5
Bromures d'hydrogènes carbonés, formés surtout par du gaz oléfiant	1,3
Huile pesante empyreumatique.	0,07

et un mélange gazeux formé de :

Gaz des marais.	9
Oxyde de carbone	37
Hydrogène.	40
Acide carbonique.	14
	100

Ces nombres peuvent se représenter approximativement de la manière suivante :

Les $\frac{4}{9}$ du formiate de baryte se sont décomposés en carbonate de baryte, oxyde de carbone et hydrogène :

$$C^2H\ Ba\ O^4 = Ba\ O,\ CO^2 + CO + H,$$

$\frac{1}{4}$ en carbonate de baryte, carbone et eau :

$$C^2H\ Ba\ O^4 = Ba\ O,\ CO^2 + C + HO.$$

$\frac{2}{9}$ en carbonate de baryte, acide carbonique et gaz des marais :

Digitized by Google

$$4\,C^2H\,Ba\,O^4 = 4\,(Ba\,O, CO^2) + C^2\,O^4 + C^4\,H^4.$$

$\frac{1}{15}$ en carbonate de baryte, gaz oléfiant ou carbures analogues, acide carbonique et hydrogène :

$$8\,C^2\,H\,Ba\,O^4 = 8\,(Ba\,O, CO^2) + 2\,C^2O^4 + 2\,H^2 + C^4\,H^4.$$

$\frac{1}{80}$ en carbonate de baryte, huile pyrogénée insoluble dont la nature n'a pas été déterminée, etc.

D'après cette représentation de la décomposition, on aurait dû obtenir avec 100 parties de formiate de baryte :

Carbonate de baryte.	86,8
Carbone.	1,3
Eau.	2,0
Bromure de gaz oléfiant.	1,4
Huile pyrogénée insoluble, assimilée aux carbures, etc.	0,06

et un mélange gazeux formé de

Gaz des marais.	9,5
Oxyde de carbone.	37,5
Hydrogène.	40,5
Acide carbonique	12,5
	100,0

Pour préciser exactement dans quelle proportion s'opère la formation des carbures d'hydrogène, il suffira de rappeler que 60 litres d'oxyde de carbone fournissent environ 3 litres de gaz des marais et un demi-litre de gaz oléfiant : tels sont les nombres obtenus dans l'expérience qui a permis de régénérer ces carbures d'hydrogène au moyen d'éléments minéraux.

(*La fin au prochain numéro.*)

Digitized by Google

Note sur le séchage et le pesage des précipités dans les analyses chimiques. — Analyse des bronzes;

Par M. Ch. Mène, chimiste du Creusot (Saône-et-Loire).

Un des plus grands ennuis et, dans certains cas, une des plus grandes difficultés de l'analyse chimique est, sans contredit, le séchage des précipités destinés par la pesée à obtenir le résultat numérique de la composition des substances en essai. Aussi les chimistes ont-ils accepté avec empressement l'emploi des liqueurs titrées qui réunissent généralement la promptitude d'exécution et la précision. Cependant il est des circonstances où ce mode d'opérer est impraticable, et alors il faut recourir à une série d'opérations longues et souvent défectueuses, telles que les bains de sable, les calcinations, etc. Dans les laboratoires scientifiques, où la perte de temps n'est pas calculée, il y a toujours moyen de contrôler et de rectifier les résultats obtenus; mais dans les laboratoires industriels, où il faut conduire et suivre en même temps les opérations pratiquées en grand, les méthodes généralement indiquées dans les livres sont trop lentes et par conséquent impossibles; aussi les voit-on presque toujours repoussées et remplacées malheureusement par des approximations de résultats. M'étant servi depuis longtemps d'une manière d'opérer précise et expéditive, je crois de mon devoir d'en faire part aux chimistes, persuadé que c'est par des efforts partiels de chacun que la science arrivera à des résultats utiles et incontestables d'application.

Ma méthode consiste à prendre le précipité après sa formation complète, à le laver avec soin par décantation, et à l'introduire avec de l'eau dans un flacon à densité; la différence du poids du flacon plein d'eau pure, et du flacon contenant le précipité, donne le résultat cherché.

Sans insister sur l'avantage et la sensibilité de ce procédé, on conçoit qu'il permet d'agir sur les substances d'une manière prompte et à l'abri des causes d'erreur reprochées aux autres

Digitized by Google

méthodes. Bien plus, il conduit à d'autres systèmes d'analyse abandonnés avec raison jusqu'ici.

Pour plus de clarté, je me permettrai un exemple qui fera mieux ressortir l'emploi que l'on en peut retirer dans beaucoup de cas : je supposerai un alliage de cuivre et d'étain constituant le bronze.

Après le traitement à l'acide azotique, on obtient l'acide stannique sous forme d'une poudre jaunâtre. Au bout de quelques minutes, ce précipité gagne le fond du vase où s'est effectuée l'opération. On décante la liqueur cuivrique en la remplaçant par de l'eau pure, jusqu'à ce que cette eau ne bleuisse plus par l'ammoniaque. On verse alors le précipité dans un flacon à densité en ramassant toutes les particules éparses avec une pipette, puis on pèse en comparant avec le poids du flacon plein d'eau pure ; on peut même (et c'est en cela qu'est, selon moi, l'avantage du procédé) contrôler immédiatement le résultat obtenu par la première pesée en traitant l'acide stannique par du zinc. Quelques instants après, on obtient l'étain de l'alliage que l'on pèse de même, sans causer d'erreurs, ce que l'on ne pourrait pas faire facilement par les anciennes méthodes. On prend ensuite la liqueur cuivrique, on la traite par de la potasse caustique, on obtient de l'oxyde de cuivre que l'on lave et que l'on recueille dans le flacon à densité comme précédemment ; on peut encore même traiter par du zinc, et l'on obtient le cuivre métallique que l'on pèse directement de la même manière. Or ce procédé était très-défectueux jusqu'ici, à cause de l'oxydation rapide du cuivre divisé qui se produit pendant la dessiccation. Si j'ai choisi pour exemple l'analyse d'un bronze, c'est que cette opération est nécessaire presque journellement dans l'industrie, et qu'elle ne s'effectue ordinairement qu'avec lenteur par des chimistes, à cause des précautions voulues pour cette réussite. Par cette méthode bien simple, non-seulement on opère avec précision et promptitude, mais encore on obtient les métaux mêmes composant l'alliage, et cela sans calculs ni moyens détournés.

Il m'est arrivé encore bien souvent, quand les précipités ne tombent pas assez vite au fond des vases, ou restent en suspension dans l'eau, de les filtrer et d'introduire mon filtre lavé dans le flacon à densité. J'ai soin seulement, en comparant avec le

Digitized by Google

poids d'eau pure, d'ajouter dans le flacon un filtre pareil à celui qui contient le précipité pesé. Rarement j'ai eu à me plaindre de ce procédé. La seule observation à faire à cette méthode générale est d'y apporter du soin et des précautions; sans cela, du reste, les analyses chimiques sont impossibles. Il se comprend naturellement que lorsque le liquide peut avoir une influence fâcheuse sur l'état du précipité, je le remplace par un autre. C'est ainsi que souvent, pour doser du sulfate de chaux, du chlorure de sodium, du chlorure de platine ammoniacal, je me suis servi d'alcool en remplacement d'eau pure.

Je n'ose insister davantage sur l'emploi de cette méthode, car le principe en est tellement simple et tellement familier à ceux qui s'occupent de chimie, que l'on en comprendra facilement l'utilité, et que l'adoption en pourra devenir générale.

Note sur le miel des Pyrénées-Orientales;

Par J. Léon Soubeiran.

Nous pensons devoir emprunter à un remarquable rapport de M. Antoine Siau, sur l'*Industrie abeillère des Pyrénées-Orientales* (1), quelques faits relatifs à la production du miel qui nous paraissent de nature à intéresser les lecteurs du *Journal de Pharmacie et de Chimie.*

Une grande partie du miel du département des Pyrénées-Orientales est livrée au commerce de Narbonne et vendue comme provenant des environs de cette ville, surtout celui qui provient des cantons de Latour, Saint-Paul et Rivesaltes. La qualité supérieure des miels du Roussillon ne doit nullement étonner, quand on songe au milieu, pour ainsi dire exceptionnel, dans lequel les abeilles sont placées. En effet, tout le monde reconnaît aujourd'hui que la qualité des fleurs dans lesquelles les abeilles vont butiner influe d'une manière absolue sur la qualité du produit des ruches, et quelles conditions meilleures

---

(1) *Société agricole, scientifique et littéraire des Pyrénées-Orientales*, t. XI, p. 351 à 425, 1858.

Digitized by Google

pourrait-on rencontrer que celles d'un pays où la flore abonde principalement en labiées, telles que romarin, mélisse, thym, lavande, etc., en rosacées, en légumineuses, en tricacées et en cistinées? Nous indiquerons, comme venant confirmer cette influence incontestable, plusieurs faits intéressants que M. Antoine Siau a parfaitement observés, et qu'il nous semble utile de faire connaître ici. C'est ainsi que le miel du canton de Saint-Paul a subi une dépréciation extrêmement marquée depuis plusieurs années, et ce fait coïncide avec la grande dévastation qu'on a faite inconsidérément des plantes mellifères sur plusieurs des montagnes de ce canton.

Dans l'arrondissement de Perpignan, M. Siau a reconnu une qualité parfaite de blancheur, d'arome et de goût au miel de M. Motas, dans la propriété duquel sont cultivés de nombreux orangers séculaires qui, une bonne partie de l'année, sont surchargés de fleurs.

Dans quelques cantons des Pyrénées-Orientales, on est dans l'habitude de déplacer les ruches à deux saisons de l'année (généralement en mai et juin-juillet), de façon à mettre les abeilles dans les localités les plus riches en plantes fleuries, et l'on observe une différence dans la qualité des miels qui est en rapport avec la différence de végétation.

C'est ainsi que dans le canton de Latour le miel de la première récolte, butiné sur des labiées, telles que lavande, thym, etc., est blanc et de très-belle qualité, tandis que celui de la seconde récolte, qui a été fabriquée pendant la floraison de la marjolaine et du sarrazin, est roux et de qualité inférieure.

A Argelès-sur-Mer, au contraire, le miel de la première récolte est roux (il forme les deux tiers de la production annuelle de la ruche), tandis que celui de la seconde récolte est blanc et de très-belle qualité : ici encore l'influence des plantes est incontestable ; car le premier miel est formé sur des labiées, des rosacées, des cistis, qui croissent en même temps qu'un grand nombre d'*osyris*, et de borraginées (principalement des *lycopsis* et des *echium*) qui abondent dans toute la campagne, tandis que le miel blanc est le résultat du séjour aux montagnes des Albères dont la flore est plus exclusivement aromatique, s'il est permis d'employer cette expression.

Digitized by Google

Dans le canton de Rivesaltes, dont les montagnes les plus riches en plantes mellifères sont couvertes de romarin, de thym, de lavande, de sauge, de mélisse et autres labiées des *cistus albidus* (en catalan *astepa blanea*), *menspeliensis* (*astepa negra*), *laurifolius* (*argentis*) et *umbellatus*, qui ont une floraison de longue durée, le miel de la première récolte est de blancheur parfaite : en juin on descend les ruches vers le Salanque, où les abeilles trouvent d'amples provisions sur les légumineuses, principalement sur les fleurs de l'esparcette (*hediparum*), de la luzerne, du trèfle incarnat et du genet d'Espagne : ce miel de seconde récolte est roux.

L'influence de la végétation n'est pas la seule qui se fasse sentir sur la qualité du miel, car dans le canton de Millas le miel est de deuxième qualité seulement, bien que les labiées y abondent, telles que romarin, thym et surtout lavande, ainsi que les bruyères, les cistes et les genets; mais on ne se pénètre pas assez des graves inconvénients de l'exposition des ruches au soleil, bien que l'expérience ait démontré que mieux vaut trop d'ombrage que trop de soleil, surtout dans les contrées méridionales.

Un autre fait très-curieux que signale M. Antoine Siau, mais qui aurait besoin d'être confirmé par une observation attentive, c'est que l'on croit avoir remarqué, dans le canton de Thuir, que dans toutes les localités viticoles, il y a une mortalité beaucoup plus grande des abeilles, depuis que l'*oïdium* existe.

Les miels des Pyrénées-Orientales d'une belle qualité sont d'une blancheur remarquable, d'un goût et d'une odeur agréables, transparents, mais cependant en consistance de sirop épais. Ils cristallisent après les grandes chaleurs, et d'autant mieux que leur qualité est plus belle. La plus grande partie de ce miel est vendue dans le commerce sous le nom de miel de Narbonne : le département en fournit annuellement environ 94,500 kilos et 18,000 kilos de cire.

Digitized by Google

Sur l'emploi thérapeutique du pyrophosphate de fer ;

Par M. E. Robiquet.

Rapport sur ce Mémoire, lu à l'Académie de Médecine, le 13 juillet 1858.

Commissaires : MM. Velpeau, Depaul, Bouchardat, Trousseau, et F. Boudet *rapporteur*.

(Extrait.)

Le but des recherches dont nous avons à rendre compte à l'Académie était d'obtenir une nouvelle combinaison soluble du fer, associé à celui des acides du phosphore qui semble le mieux répondre aux indications de la thérapeutique.

Le phosphate de protoxyde de fer, combinaison insoluble d'acide phosphorique tribasique et de protoxyde de fer, est le premier composé de ce genre qui ait été préconisé, et il était seul en usage lorsque, dans un mémoire remarquable publié en 1847, M. Persoz a signalé les avantages que pourrait offrir pour la pratique médicale le pyrophosphate de peroxyde de fer et de soude, dans lequel le pyrophosphate de fer est rendu soluble par son association au pyrophosphate de soude.

« On peut, à coup sûr, contester, dit M. Persoz, les effets thérapeutiques des préparations ferrugineuses, et, avec un peu d'attention, on reconnaît bientôt que celles-là ont joui de la plus grande faveur, dans lesquelles, comme dans le tartrate double de potasse et d'oxyde de fer, ce métal se trouve masqué. Or, si l'on considère que l'acide tartrique masque moins bien le peroxyde de fer que l'acide pyrophosphorique, que ce dernier acide étant saturé d'oxygène, n'en peut pas absorber en traversant les voies circulatoires où le premier est toujours brûlé, qu'enfin les principes constituants du pyrophosphate ferrico-sodique se rencontrent dans l'organisme et que l'oxyde ferrique est un agent oxydant, n'est-il pas permis de penser qu'en vertu de ces propriétés, les pyrophosphates doubles pourront recevoir un jour en médecine d'utiles applications ? »

Cette prédiction du savant professeur n'a pas tardé à se réaliser. Dès 1849, M. Leras, inspecteur d'Académie à Quimper et

Digitized by Google

docteur ès sciences, présentait à l'Institut un mémoire ayant pour titre : *Action du suc gastrique sur les préparations martiales employées en thérapeutique* (1), et y signalait particulièrement la supériorité du pyrophosphate de fer et de soude ou ferrico-sodique, sur les autres médicaments ferrugineux au point de vue de l'absorption.

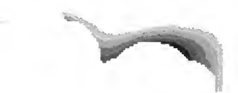
D'après ses expériences, tous les composés ferrugineux, à l'exception du tartrate ferrico-potassique et du pyrophosphate ferrico-sodique, sont instantanément précipités par le suc gastrique du bœuf, et ne se dissolvent que dans un grand excès de cette liqueur. Ces deux composés, au contraire, ont seuls le privilége de rester à l'état soluble au contact du suc gastrique, et, par conséquent, d'être immédiatement absorbables sans que leur présence dans l'estomac enlève la moindre quantité de cette précieuse sécrétion aux fonctions qu'elle est destinée à remplir.

Ces observations confirmaient les présomptions de M. Persoz en faveur du rôle que le pyrophosphate ferrico-potassique pouvait jouer dans la thérapeutique ; mais ce sel ne pouvant exister qu'à l'état de dissolution très-étendue, la saveur salée de cette dissolution et la nécessité de l'administrer en proportion assez considérable aux malades, en rendait l'usage peu commode. De là les tentatives qui ont été faites pour amener le pyrophosphate ferrique à l'état soluble dans des conditions plus favorables.

Cependant la question paraît n'avoir fait aucun progrès réel depuis cette époque jusqu'au moment où M. Robiquet est venu annoncer à l'Académie qu'en associant le citrate d'ammoniaque au pyrophosphate de fer, il était parvenu à obtenir un produit très-soluble dans l'eau, susceptible d'être amené à l'état solide sans s'altérer et sans perdre sa solubilité. C'est ce nouveau composé, désigné par l'auteur sous le nom de pyrophosphate de fer citro-ammoniacal, qui fait l'objet du mémoire qu'il a soumis au jugement de l'Académie, et dont nous avons à rendre compte.

Pour obtenir le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal,

(1) Extrait rédigé par l'auteur et publié dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXIX, p. 303, 17 novembre 1849.



Digitized by Google

M. Robiquet dissout à chaud, dans une dissolution de citrate d'ammoniaque, une proportion déterminée de pyrophosphate de fer à l'état gélatineux. Lorsque la liqueur s'est éclaircie, il la maintient pendant quelques minutes à l'ébullition, la filtre, l'évapore à une douce chaleur en consistance sirupeuse, l'étend ensuite dans des assiettes avec un pinceau, et active la dessiccation à l'étuve.

Le produit obtenu se présente sous forme d'écailles légèrement jaunâtres, vitreuses, transparentes. Si, au lieu d'achever la dessiccation sur des assiettes, on opère dans une capsule à la température du bain-marie, on l'obtient en masses d'un beau vert bouteille, transparente comme de la crème de tartre soluble.

Ainsi préparé, le pyrophosphate citro-ammoniacal est très-soluble dans l'eau, sa dissolution n'offre pas la saveur caractéristique et désagréable des sels de fer, et les propriétés chimiques du métal y sont en partie dissimulées, comme dans le tartrate de potasse et de fer et dans le pyrophosphate de fer et de soude. D'après M. Robiquet, 100 parties de ce sel peuvent être représentées par :

Pyrophosphate de fer anhydre.	64,736
Citrate d'ammoniaque.	28,947
Eau de combinaison.	6,315
	99,998

et contiennent 19,283 de fer métallique.

Ce nouveau composé constitue-t-il une combinaison définie de pyrophosphate de fer et de citrate d'ammoniaque, ou n'est-il qu'un simple mélange? M. Robiquet a cherché à résoudre cette question en soumettant le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal au courant électrique produit par le couple de Bunsen.

Dès le commencement de l'expérience la lame de platine s'est recouverte de fer métallique, tandis qu'au pôle positif il s'est produit un dépôt de peroxyde de fer. Le pyrophosphate de fer et de soude, soumis à la même épreuve, s'est décomposé d'abord en pyrophosphate de fer, qui s'est porté tout d'une pièce au pôle positif, en même temps que le pyrophosphate de soude se rendait au pôle négatif. M. Robiquet a conclu de cette observation que le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal ne consti-

Digitized by Google

tuait pas une combinaison définie et n'était qu'un simple mélange. Cette manière de voir n'a pas été adoptée par la commission.

Les récentes observations de M. Spiller, sur la propriété que possède l'acide citrique de déguiser les caractères des acides et des bases, ont appris en effet que le citrate de soude avait la propriété de se combiner à d'autres sels, de manière à former une nouvelle classe de sels doubles solubles, représentés par la formule générale

$$(3\ MO, \overline{Ci}) + 3\ (MO, SO^3)$$

dans laquelle l'acide sulfurique pouvait être remplacé par 3 équivalents d'un autre acide, ou par un seul équivalent d'acide phosphorique tribasique. Il y avait donc lieu de penser que la dissolution du pyrophosphate ferrique dans le citrate d'ammoniaque contenait un sel double analogue à ceux qui avaient été étudiés par M. Spiller.

Les expériences que j'ai cru devoir faire, à l'invitation de mes collègues, pour vérifier cette présomption, l'ont entièrement confirmée. J'ai constaté, en effet, que la combinaison du citrate d'ammoniaque et du pyrophosphate de fer s'opérait dans la proportion de 36,5 parties du premier sur 63,5 parties du second.

La liqueur, d'abord neutre ou alcaline, ne tarde pas à devenir légèrement acide, et, soumise à l'évaporation au bain-marie, elle donne un produit jaune verdâtre, amorphe, transparent, vitreux et extrêmement friable.

Si l'on opère sur une petite proportion de matières, et si on la dessèche en couches très-minces à 100°, le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal peut être obtenu à l'état anhydre, et représente alors le poids exact du pyrophosphate de fer et du citrate d'ammoniaque, supposés anhydres, employés à le produire. Son analyse par destruction du citrate d'ammoniaque à l'aide de la chaleur et de l'acide azotique confirme ce résultat. Il résulte de ces expériences que le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal ne contient pas d'eau de combinaison, qu'il constitue un sel double analogue à ceux qui ont été signalés par M. Spiller, et qu'il doit être représenté par la formule

Digitized by Google

$$(3\,AzH^3\,\overline{Ci}) + (2\,Fe^2O^3 + 3\,PhO^5).$$

A l'état anhydre, ce sel contient 21,3 pour 100 de fer; mais comme, en raison de sa nature vitreuse qui rend sa dessiccation très-difficile, il retient ordinairement une certaine proportion d'eau, et comme, en outre, il est très-hygrométrique, au point d'absorber dans un air humide jusqu'à 15 et même 25 p. 100 de son poids d'eau, on peut admettre que, dans la pratique, il ne représente guère que 19 p. 100 de fer métallique.

M. Robiquet avance dans son mémoire que le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal est très-soluble dans l'eau, que sa dissolution se conserve sans altération et ne présente aucune saveur désagréable; que la présence du fer y est dissimulée comme dans le tartrate de potasse et de fer et le pyrophosphate de fer et de soude, et que, comme médicament, il peut être employé en nature sous forme de dragées ou en dissolution dans le sirop simple, et que les malades le prennent sans répugnance et sans inconvénient.

La commission a reconnu l'exactitude de ces faits; elle a constaté qu'une dissolution de pyrophosphate de fer citro-ammoniacal au vingtième ne précipite ni par l'ammoniaque, ni par les carbonates de potasse ou de soude, ni par le benzoate et le succinate d'ammoniaque, ni même par la potasse ou la soude quand on y a ajouté de l'albumine; qu'ainsi le citrate d'ammoniaque y masque le fer et l'y maintient dans un état particulier de combinaison qui doit être très-favorable à son assimilation; mais elle ne peut approuver l'association, proposée par M. Robiquet, du pyrophosphate de fer citro-ammoniacal au vin de quinquina. Le mélange des deux médicaments donne lieu à un précipité abondant, et la liqueur filtrée se trouve dépouillée de ses éléments actifs. Il n'y a donc pas lieu de songer à cette application particulière.

La commission avait à examiner une autre question qui a été soumise par M. Leras à l'appréciation de l'Académie.

M. Leras, dans les différentes communications qu'il a faites, soit à l'Institut, soit à l'Académie de médecine, pour préconiser l'efficacité du pyrophosphate ferrico-sodique, a avancé, comme

Digitized by Google

un fait démontré par ses expériences, qu'à l'exception du tartrate ferrico-potassique et du pyrophosphate de fer et de soude, tous les autres composés ferrugineux, sans excepter le citrate et le tartrate, fournissent, avec le suc gastrique de bœuf, des précipités instantanés et abondants qui se redissolvent dans un excès plus ou moins considérable de suc gastrique.

De là M. Leras a tiré cette double conséquence :

1° Que tous les ferrugineux, à l'exception du pyrophosphate de fer et de soude et du tartrate ferrico-potassique, rentrent dans la classe des médicaments dans lesquels le fer se trouve dans l'estomac à l'état insoluble ;

2° Que les résultats variables, obtenus par les praticiens qui emploient des préparations martiales, dépendent, soit du tartrate double que contient le médicament, soit de la quantité plus ou moins considérable de suc gastrique sécrété par l'estomac, et que, dans ce dernier cas, la solubilité et, par suite, l'absorption du fer a toujours lieu aux dépens de cette précieuse secrétion destinée à remplir un autre but.

La commission ne saurait admettre ces conclusions, qui tendent à faire attribuer au tartrate ferrico-potassique et au pyrophosphate de fer et de soude une supériorité marquée sur tous les autres ferrugineux, et qui sont infirmées d'ailleurs par des expériences postérieures à celles de M. Leras.

Il résulte, en effet, des observations publiées en 1854 (1) par Quévenne, dans les *Archves de physiologie*, que, contrairement aux assertions de M. Leras, le tartrate ferrico-potassique et le pyrophosphate de fer et de soude produisent, avec le suc gastrique de chien, à l'état naturel, des précipités très-abondants, tandis que le lactate, le protosulfate et l'iodure de fer n'y font naître que de légers troubles.

La commission ne s'est pas bornée cependant à opposer aux observations de M. Leras celles d'un chimiste aussi habile et aussi consciencieux que M. Quévenne ; elle a voulu s'appuyer sur de nouvelles expériences, et chercher à se rendre compte de l'action du pyrophosphate de fer et de soude, du pyrophosphate

(1) Octobre 1854, p. 28 et suivantes.

Digitized by Google

de fer citro-ammoniacal et de quelques autres sels ferrugineux sur le suc gastrique. Grâce à l'obligeance de MM. Boudault et Corvisart, qui, depuis longtemps, s'occupent de recherches sur le suc gastrique, son rapporteur a pu réaliser ces expériences dans les circonstances les plus favorables.

J'ai d'abord constaté que, conformément aux observations de M. Quévenne, le pyrophosphate de fer et de soude précipitait le suc gastrique et qu'il partageait cette propriété avec le pyrophosphate citro-ammoniacal. Mais ce phénomène de précipitation bien constaté a-t-il toute l'importance que M. Leras lui attribue, et peut-on légitimement conclure de ce qu'un sel de fer donne un précipité avec le suc gastrique qu'il est par cela même inférieur comme médicament à celui qui n'en donne pas ? N'est-il pas reconnu que divers sels de fer à base plus ou moins oxydée, plus ou moins solubles, formés par des acides organiques, sont réellement efficaces? N'est-il pas vrai que leur absorption ne s'accomplit pas seulement dans l'estomac, qu'il est quelquefois avantageux qu'elle soit lente au lieu d'être rapide, et qu'il serait impossible, dans l'état actuel de la science, de classer les médicaments ferrugineux suivant l'ordre absolu de leur valeur thérapeutique ? Est-il certain, d'un autre côté, comme le pense M. Leras, que les sels de fer qui précipitent au contact du suc gastrique ne peuvent être absorbés qu'aux dépens d'une proportion plus ou moins considérable de cette précieuse liqueur destinée à un autre usage, et dont ils paralysent ainsi l'action digestive. Pour vérifier cette dernière proposition, j'ai dû m'attacher à l'étude des propriétés digestives du suc gastrique en présence des sels de fer.

Les expériences ont été exécutées en présence de M. Robiquet, dans le laboratoire de M. Boudault, avec son concours et celui du docteur Corvisart, et avec les procédés qui leur appartiennent. Ces habiles observateurs se proposent de donner prochainement une description détaillée de ces procédés dans un travail général sur l'action réciproque d'un grand nombre de médicaments et du suc gastrique. Je dois me borner à en dire quelques mots seulement aujourd'hui.

Lorsqu'on introduit dans un flacon 4 grammes de fibrine et 10 grammes de suc gastrique frais, retiré de l'estomac d'un

Digitized by Google

chien, et qu'on maintient ce mélange à la température de 40° pendant six heures, la fibrine se dissout, se transforme en albuminose, et le résultat de l'opération est un liquide dans lequel on n'aperçoit plus aucune trace de fibrine. Mais vient-on à introduire dans le flacon, avec la fibrine et le suc gastrique, une substance capable de paralyser, en totalité ou en partie, l'action du suc gastrique sur la fibrine, on observe que la fibrine n'est plus digérée, ou ne l'est que d'une manière incomplète.

Pour reconnaître si la digestion est complète, ou plus ou moins incomplète, MM. Boudault et Corvisart soumettent le produit de chaque expérience à trois épreuves successives : 1° à celle de l'ébullition ; 2° à celle de la liqueur de Barreswil ; 3° à celle de la liqueur de Barreswil additionnée de glucose.

La digestion est-elle complète, le produit obtenu ne se coagule pas à la température de 100°, se colore en violet foncé lorsqu'on le fait bouillir avec la liqueur de Barreswil, et empêche cette même liqueur d'être réduite par le glucose.

La digestion, au contraire, est-elle nulle, le produit obtenu n'est pas coloré en violet par la liqueur de Barreswil, et ne paralyse en aucune manière l'action réductrice du glucose sur cette même liqueur.

Enfin, si la digestion est incomplète, le produit obtenu est plus ou moins coagulé par la chaleur, plus ou moins coloré en violet par la liqueur de Barreswil, et paralyse plus ou moins l'action réductrice du glucose sur cette même liqueur, suivant que la digestion est plus ou moins avancée.

J'ai appliqué ce système d'épreuves à divers composés ferrugineux, en prenant de chacun une proportion qui représentait 0,05 de fer métallique.

Voici les résultats que j'ai observés :

Avec le lactate de fer.	Digestion complète.
(La présence du sel de fer ne modifie en rien l'action du suc gastrique sur la fibrine.)	
Avec le tartrate ferrico-potassique.	Digestion nulle.
Avec le citrate de fer.	Digestion nulle.
Avec le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal	Digestion nulle.
Avec le fer réduit par l'hydrogène, 1 centig. .	Digestion complète.
Avec le fer réduit, 2 centig.	Digestion incomplète.

Digitized by Google

L'essai du pyrophosphate de fer et de soude présentait une difficulté particulière; ce sel ne pouvant exister qu'à l'état de dissolution étendue, pour en faire intervenir dans l'expérience une proportion qui représentât 0,05 de fer, il aurait fallu employer une proportion de liquide telle qu'elle aurait annulé les propriétés du suc gastrique. J'ai dû, en conséquence, me borner à l'emploi d'un gramme de chacune des solutions suivantes :

1° Solution de pyrophosphate ferrico-sodique, conforme à la formule de M. Persoz, 1 gr. représentant 3,5 millig. de fer.	Demi-digestion.
2° Solution de pyrophosphate ferrico-sodique, formule anglaise, 1 gr. représentant à peu près 5 millig. de fer.	Digestion incomplète.
3° Solution de pyrophosphate ferrico-sodique, de M. Leras, prise dans une fiole portant cachet et étiquette, donnant 1gr.,10 de résidu sec pour 100 grammes et devant représenter 1 millig. de fer.	Digestion complète.

Les résultats obtenus avec le lactate, le tartrate et le citrate de fer et avec le fer réduit, sont conformes à ceux que MM. Boudault et Corvisart avaient obtenus dans des expériences antérieures ; ils montrent que le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal partage avec des sels de fer dont l'efficacité est incontestable, comme le tartrate et le citrate, et avec le fer réduit lui-même, la propriété de paralyser l'action digestive du suc gastrique, et que le lactate de fer seul jouit d'une parfaite innocuité à son égard.

La solution du pyrophosphate ferrico-sodique de M. Leras semble, au premier abord, avoir le même privilége ; mais si l'on considère que la quantité de un gramme qui a été mise en expérience représente à peu près un milligramme de fer métallique, et que la solution de M. Persoz et la liqueur anglaise, qui contiennent, l'une 3,5 milligrammes et la seconde près de 5 milligrammes de fer par gramme, réduisent la digestion à moitié, ne devient-il pas évident que la solution de M. Leras, qui ne diffère de ces liqueurs que par sa plus grande dilution, ne doit son innocuité qu'à cette circonstance, et que si elle pouvait être mise en présence du suc gastrique dans les mêmes conditions

Digitized by Google

que la solution de M. Persoz, et la solution anglaise, elle annulerait comme elles les propriétés digestives du suc gastrique?

La commission conclut de ces observations :

1° Que l'innocuité du lactate de fer, à l'égard des propriétés digestives du suc gastrique, doit être une circonstance favorable à l'emploi de ce sel, mais qu'il ne faut pas cependant attacher une grande importance à l'action que les autres sels de fer exercent sur le suc gastrique, puisque le tartrate ferrico-potassique lui-même paralyse ses propriétés digestives, bien qu'il soit placé avec raison parmi les meilleurs médicaments ferrugineux.

2° Que le pyrophosphate ferrico-sodique ne présente, au point de vue de la digestion, aucune supériorité sur le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal ni sur les autres sels de fer usités en médecine.

Quels sont maintenant les avantages particuliers que le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal présente au point de vue de la thérapeutique?

Son efficacité n'est pas douteuse : elle est la conséquence naturelle de sa composition, et, d'ailleurs, elle a été constatée par l'un des membres de la commission et par le docteur Vigla, dans un assez grand nombre d'observations. Cette efficacité est-elle supérieure ou seulement égale à celle des autres ferrugineux, et notamment du pyrophosphate ferrico-sodique? L'expérience ne permet pas encore de se prononcer à cet égard; mais, ce qui est certain, c'est que les malades les plus délicats l'emploient sans répugnance, que l'estomac le supporte facilement, et que, pouvant être obtenu et conservé à l'état solide, il est d'une application plus commode et se prête mieux aux diverses formes médicamenteuses que le pyrophosphate ferrico-sodique, qui ne peut être employé qu'à l'état de dissolution aqueuse ou de sirop.

En résumé, la commission estime :

1° Que le mérite d'avoir découvert dans le pyrophosphate de soude un dissolvant du pyrophosphate de fer et d'avoir signalé, le premier, à l'attention des médecins le pyrophosphate ferrico-sodique, appartient à M. Persoz.

2° Que M. Robiquet, en montrant que le citrate d'ammoniaque peut être substitué au pyrophosphate de soude comme

Digitized by Google

dissolvant du pyrophosphate de fer, a signalé le premier, avant M. Spiller, un exemple de la propriété remarquable que possèdent les citrates alcalins de former, avec des sels métalliques insolubles, des sels doubles solubles dans lesquels les propriétés caractéristiques des bases sont plus ou moins dissimulées, et qu'en même temps, il a ajouté à la classe des médicaments ferrugineux un nouveau composé dont il est impossible aujourd'hui de fixer exactement la valeur thérapeutique, mais qui pourra répondre à certaines indications spéciales.

La commission a l'honneur, en conséquence, de proposer à l'Académie de remercier M. Robiquet de sa communication.

Bouchardat,
F. Boudet, Depaul.

Rapport sur la ligature de l'œsophage,

Lu à l'Académie impériale de médecine, dans la séance du 20 juillet 1858 ;

Par M. le professeur Trousseau.

(premier article.)

Messieurs,

Dans votre séance du 29 juillet 1858, notre collègue M. Bouley vous a donné lecture d'une note dans laquelle il vous rendait compte des résultats qu'il avait obtenus, de concert avec M. Reynal, chef de service à l'École d'Alfort, en pratiquant sur des chiens la *ligature de l'œsophage.*

Le but de cette note était de vous démontrer, contrairement à l'opinion soutenue par Orfila, que la ligature de l'œsophage est loin d'avoir la complète innocuité que cet éminent auteur lui a attribuée;

Qu'au contraire, elle a *généralement* des conséquences très-sérieuses ; que, presque nécessairement mortelle lorsque le lien constricteur reste à demeure sur le tube œsophagien, elle peut suffire pour causer la mort *en peu de temps,* par le seul fait des désordres qu'elle entraîne, mais qu'elle produit ce résultat d'au-

Digitized by Google

tant plus vite, que les substances ingérées dans le canal digestif sollicitent le vomissement d'une manière plus puissante, ou que les sujets d'expérience sont plus irritables ou plus susceptibles de faire des efforts pour vomir après la constriction de leur œsophage ;

Qu'enfin, dans le plus grand nombre des cas, elle est suivie presque immédiatement après son application de symptômes graves qui, par leur mode d'expression, peuvent mettre en défaut la perspicacité des expérimentateurs.

Cette manière de voir, si contraire à celle qui était généralement adoptée dans la science, et qui avait pour elle l'autorité du nom d'Orfila, ne pouvait passer sans contestation. Plusieurs des membres de cette assemblée, s'appuyant soit sur les expériences qui leur étaient personnelles, soit sur celles qu'ils avaient vu faire à Orfila lui-même, émirent des doutes sur la justesse des conclusions que MM. Bouley et Raynal s'étaient crus en droit de formuler d'après les faits qu'ils avaient observés.

Vous avez pensé, Messieurs, qu'en pareille matière, le doute était trop grave pour qu'on le laissât subsister dans les esprits, et qu'avant de discuter la question qui vous était soumise, il était nécessaire qu'elle fût éclairée par de nouvelles expériences faites par M. Bouley, Jobert, Larrey, Renault et Trousseau.

Dans plusieurs des séances qui ont suivi celle où M. Bouley vous a donné lecture de son travail, vous avez entendu successivement différentes communications sur le même sujet, qui vous ont été faites par des personnes étrangères à cette compagnie, et qui toutes ont été renvoyées à l'examen de la commission que vous veniez d'instituer.

Le rôle de cette commission était ainsi élargi. Elle n'avait plus seulement à procéder à la répétition des expériences faites par l'un de ses membres, elle avait encore à examiner les différents travaux qui vous avaient été communiqués sur la ligature de l'œsophage, et à en extraire tous les documents qui pouvaient contribuer à l'éclaircissement de la question que vous l'aviez chargée d'étudier.

Telle est, en effet, la mission qu'elle a remplie.

Digitized by Google

Organe de mes collègues, je vais avoir l'honneur de vous faire part des résultats auxquels nous sommes arrivés.

Le problème qui nous est soumis est un problème assez complexe, malgré sa simplicité apparente, et, pour en obtenir une solution aussi satisfaisante que possible, il faut l'envisager sous toutes ses faces.

Ce problème comprend deux questions principales : l'une de fait, l'autre d'interprétation.

Considérons donc ces questions l'une après l'autre, en commençant par la plus importante, celle de fait, car, si l'on tombe d'accord sur ce point principal, les opinions pourront rester divergentes, relativement à l'autre, sans que cette divergence puisse avoir des conséquences sérieuses dans l'application.

J'examine donc d'abord la question de fait :

Quels sont les phénomènes qui surviennent après la ligature de l'œsophage?

Est-il vrai, comme l'a avancé Orfila, que cette opération soit si simple et ait sur l'organisme si peu de retentissement, que les sujets qui l'ont subie, y restent comme indifférents et que ses effets, à peine appréciables, puissent être négligés sans inconvénients dans les expériences de toxicologie?

Est-il vrai, au contraire, comme le soutiennent MM. Bouley et Raynal, que la ligature de l'œsophage est suivie de désordres fonctionnels très-manifestes dont il faut tenir compte dans l'appréciation des phénomènes qui se produisent lorsqu'on étudie les effets des substances ingérées dans l'estomac des sujets sur lesquels l'œsophage a été lié?

Voilà une première question nettement posée.

Pour la résoudre, votre commission, constituée sous la présidence de M. Bégin, s'est rendue au Val-de-Grâce où notre collègue, M. Michel Lévy, avait bien voulu mettre à sa disposition tout ce qui était nécessaire pour l'exécution de ses expériences.

Là se trouvait réuni, par les soins de M. Bouley, un troupeau de quinze chiens, de différentes tailles et de différentes races.

M. Trudeau, agrégé d'anatomie à l'École du Val-de-Grâce, et résidant sur les lieux, a bien voulu accepter de la commission le soin de surveiller les sujets d'expérience et de recueillir les observations.

Digitized by Google

La commission se fait un devoir d'exprimer ici à M. Trudeau sa reconnaissance pour le zèle qu'il a mis à remplir cette mission.

Tout étant disposé, MM. Bouley et Raynal ont pratiqué la *ligature simple* de l'œsophage sur cinq chiens.

L'opération a été faite de la manière suivante : incision de la peau du côté gauche du cou; isolement de l'œsophage, soit avec le doigt, soit à l'aide d'une aiguille mousse, suivant le plus ou moins de facilité qu'on avait à l'extraire, puis constriction au moyen d'un fil simple, en ayant la précaution la plus attentive de ne pas comprendre les filets nerveux dans le lien constricteur. A ce dernier égard, surtout, la commission s'est montrée extrêmement scrupuleuse, et le lien n'a jamais été serré, sans que chacun de ses membres se soit assuré que l'œsophage était complétement isolé.

Voici, maintenant, les phénomènes principaux qui ont été observés sur ces différents animaux :

Pendant l'opération, ils ont manifesté une très-vive douleur, par leurs mouvements et par leurs cris, et plus particulièrement pendant la manœuvre qui consiste à saisir l'œsophage et à l'extraire de la plaie.

Après, les symptômes qui se sont montrés sur quatre des sujets d'expérience ont été les suivants : agitation, inquiétude, caractérisées par des mouvements continuels de va-et-vient à l'extrémité de la chaîne qui maintenait les animaux ; ils se couchaient et se relevaient incessamment, comme s'ils ne pouvaient trouver une position qui leur convînt. Puis sont survenus des efforts de vomissement. Les animaux contractaient les parois ventrales, tendaient le cou, ouvraient les mâchoires, et rejetaient, en faisant entendre un bruit rauque et prolongé, des mucosités spumeuses, en quantité considérable, qui s'échappaient par gros flocons, et souillaient le sol par places multiples dans le périmètre où l'animal était libre de se mouvoir.

Ces efforts de vomissement ont apparu sur le chien n° 1 de la première série de nos expériences un quart d'heure après l'opération, et ont duré quatre heures. Le lendemain, ils ont recommencé.

Sur le chien n° 2, ils ont été très-intenses pendant la première

Digitized by Google

heure, puis ils se sont ralentis, et au bout de quatre heures, ils avaient complétement cessé.

Sur le chien n° 1 de la deuxième série, ce n'est que le lendemain de l'opération que des mucosités abondantes ont été rejetées par la bouche.

Enfin, sur le chien n° 3 de cette série, la ligature de l'œsophage a eu cela de particulier, qu'elle a été suivie immédiatement d'un état extrême d'agitation, caractérisé par des mouvements continuels et des cris très-aigus qui n'ont pas cessé pendant plus d'une demi-heure, à tel point que la commission a dû s'enquérir, par une nouvelle vérification, si cette expression symptomatique si accusée n'avait pas sa cause dans la compression d'un cordon nerveux qui aurait échappé à l'attention de l'opérateur. Examen fait de l'œsophage, il fut constaté qu'il était parfaitement isolé, et que, seul, il était serré dans le lien.

L'agitation de cet animal n'a commencé à se calmer que trois heures après l'opération, et même alors, sa respiration continua à être beaucoup plus fréquente qu'à l'état normal.

Aux efforts de vomiturition succéda chez nos différents sujets, à l'exception de celui du n° 3 de la deuxième série, une période de calme relatif. Ils restèrent immobiles, couchés, debout ou assis, paraissant évidemment sous le coup d'une souffrance assez grande, mais sans en être accablés, car ils témoignaient, en général, comprendre les caresses qu'on leur faisait, par l'expression de leur regard et l'agitation de leur queue.

Tels ont été les symptômes principaux qui se sont manifestés, le jour de l'opération, sur les cinq animaux auxquels la ligature de l'œsophage a été pratiquée devant la commission.

Ces symptômes sont-ils exceptionnels ou constituent-ils le fait ordinaire en pareilles circonstances ?

Voyons ce que disent à ce sujet les documents qui nous ont été communiqués.

Le 12 août 1856, M. Orfila neveu vous a donné lecture d'une première note où se trouve la relation de cinq expériences de ligature de l'œsophage, remontant à une date déjà ancienne, expériences d'après lesquelles cette opération ne produirait d'autres symptômes qu'un peu d'abattement.

Mais, après avoir fait cette première communication, M. L.

Digitized by Google

Orfila s'est livré à de nouvelles recherches; il a pratiqué la ligature de l'œsophage sur des chiens, et il a pu constater, ainsi que cela résulte d'une lettre qu'il vous a transmise à votre séance du 2 septembre 1856, que la ligature de l'œsophage pourrait entraîner la mort. Le but de cette nouvelle communication de M. L. Orfila est d'expliquer par quel mécanisme la mort survient. Nous y reviendrons plus tard; pour le moment, nous ne voulons en extraire que ce qui a trait à la symptomatologie. Or, voici textuellement ce que dit M. L. Orfila à ce sujet: « Les chiens qui salivent et qui ne peuvent se débarrasser de leur salive, meurent à un moment plus ou moins éloigné de l'opération, après avoir présenté les symptômes les plus caractéristiques de dyspnée et de suffocation: respiration courte, haletante; toux, agitation, quelquefois convulsions. Quant aux efforts de vomissements, ils n'ont d'autre but que l'expulsion de ce liquide, car les animaux qui salivent sont les seuls chez lesquels on remarque ces efforts. »

Dans la séance du 26 août 1856, communication de M. Follin sur le même sujet.

La note de M. Follin renferme la relation de sept expériences. Sur trois sujets, les mâchoires ont été maintenues rapprochées à l'aide d'un lien, afin de mettre obstacle à la réjection des matières spumeuses qui remplissent la bouche. Dans ce cas, le fait est complexe et nous ne voulons pas en invoquer, quant à présent, les résultats.

Mais, sur les quatre autres sujets, les mâchoires sont restées libres après la ligature, et M. Follin dit avoir constaté sur deux d'entre eux, une agitation très-grande suivie d'un grand abattement.

M. le professeur Sédillot, dans une lettre communiquée à l'Académie, dans cette même séance du 26 août, déclare qu'après la ligature de l'œsophage « il a toujours constaté de grands efforts de vomissement, comme l'a signalé avec une si grande puissance de conviction l'honorable M. Bouley. » Ce sont les termes de sa lettre.

M. Collin a aussi signalé, dans le mémoire qu'il vous a communiqué, à la date du 12 août 1856, les efforts que font les chiens, après la ligature de l'œsophage. Il dit, il est vrai, que

Digitized by Google

les efforts ne se manifestent que sur le plus petit nombre des opérés; il en donne une interprétation ; mais, enfin, il les a constatés, et c'est là le seul point sur lequel nous voulions, quant à présent, insister. Voici comment il s'exprime à ce sujet :

« Quelquefois, ou bout d'un temps variable, dix minutes, un quart d'heure au plus, l'animal opéré commence à éprouver des efforts de déglutition, alternant avec des efforts de régurgitation, de même que s'ils avaient un os arrêté dans l'œsophage...

» Ne pouvant arrêter sa salive qui embarrasse le larynx, il la rend gluante et écumeuse avec une difficulté manifeste. »

M. Szumowski, médecin de la Faculté de Saint-Pétersbourg, vous a adressé sa thèse en latin, intitulée : *De ligatura œsophagi, sensu physiologico et medico-forensi,* thèse inspirée à ce jeune docteur par les débats auxquels la ligature de l'œsophage a déjà donné lieu dans cette assemblée.

Dans cette thèse, où se trouve le compte-rendu d'un assez grand nombre d'expériences sur lesquelles nous reviendrons dans le courant de ce rapport, M. Szumowski signale les mêmes symptômes que nous avons observés au Val-de-Grâce, à savoir, l'inquiétude, les fréquentes vomiturition avec déjection d'un fluide blanc et spumeux dans les premières heures, puis enfin l'abattement.

Joignez à cet exemple de documents, ceux que nous a transmis notre collègue, M. Jobert, dans votre séance du 12 août, où il vous a communiqué les résultats de quelques expériences qu'il venait de tenter pour vérifier les assertions avancées par M. Bouley dans une séance précédente.

Joignez, enfin, les documents fournis par MM. Bouley et Reynal, dans la séance du 29 juillet et dans celle du 19 août, et vous verrez que les différents expérimentateurs se trouvent à peu près d'accord aujourd'hui, pour admettre que, dans les premières heures qui suivent son application, la ligature de l'œsophage détermine, d'une manière assez constante, des efforts répétés de vomiturition, accompagnés d'un rejet par la bouche de mucosités spumeuses.

Orfila n'était donc pas absolument dans le vrai, lorsqu'il disait « qu'à la suite de la ligature de l'œsophage, maintenue pen-

Digitized by Google

dant vingt-quatre ou trente-six heures, les animaux n'éprouvaient qu'un léger abattement et un peu de fièvre. »

La vérité, nous devons le dire, est plus du côté de notre collègue, M. Bouley; mais peut-être que le tableau qu'il vous a tracé des phénomènes qui se manifestent après la ligature de l'œsophage a été, par lui, un peu trop assombri; peut-être qu'il s'est un peu exagéré la signification des symptômes qu'il observait, car, dans ce que nous avons vu au Val-de-Grâce, nous n'avons retrouvé absolument ce qu'il vous a peint, que sur un seul des cinq chiens en expérience, le n° 3 de la deuxième série. Sur cet animal, les symptômes d'inquiétude, d'extrême agitation, de douleur, de vomituritions répétées et de suffocation, se sont manifestés avec un caractère pour ainsi dire excessif, qui, à coup sûr, aurait fait croire à l'action très-énergique d'une substance ingérée dans l'estomac, si effectivement, une ingestion quelconque avait été faite avant la constriction de l'œsophage.

En résumé, Messieurs, il nous paraît ressortir de l'analyse des documents qui nous ont été soumis, et de l'observation des faits qui se sont produits sous nos yeux, que l'application d'un lien constricteur sur le tube œsophagien est suivie, d'une manière assez constante, de symptômes spéciaux qui ont un caractère assez sérieux, pour que l'on doive en tenir compte dans les études toxicologiques.

Telle est notre première conclusion.

Abordons maintenant un autre point de la question.

Nous venons de voir que la constriction de l'œsophage se caractérisait, dans le plus grand nombre des cas, par un ensemble de symptômes particuliers.

Mais que deviennent les animaux auxquels cette opération a été pratiquée?

La lésion traumatique qu'ils ont subie est-elle susceptible d'entraîner la mort par elle-même? Ou est-elle compatible avec la conservation de la vie?

Ces questions ont leur importance; car s'il résultait de l'observation des faits que la ligature de l'œsophage peut être mortelle par elle-même, il est clair qu'il faudrait se tenir en garde, dans les expériences toxicologiques, contre cette éventualité,

Digitized by Google

afin d'éviter d'attribuer aux substances ingérées ce qui pourrait n'être que l'effet de l'opération elle-même.

Pour mettre de l'ordre dans l'étude que nous allons aborder, il est important de distinguer les effets que peut produire la constriction de l'œsophage, suivant que le lien constricteur est laissé à demeure sur ce conduit, ou suivant qu'il en est détaché à une époque plus ou moins rapprochée du moment où il a été appliqué.

A. Effets de la ligature permanente de l'œsophage.

Il nous paraît ressortir des faits recueillis dans les documents soumis à notre examen, et de ceux que nous avons observés au Val-de-Grâce, que la ligature de l'œsophage finit par entraîner la mort dans le plus grand nombre des cas, lorsque le lien constricteur reste à demeure.

Voici un relevé statistique qui prouvera que cette assertion est bien fondée.

Dans nos expériences au Val-de-Grâce, la ligature a été maintenue sur 3 des sujets : tous les 3 sont morts.

Elle a été détachée sur les deux autres : ils ont survécu.

Dans les expériences de MM. Bouley et Raynal, qui vous ont été communiquées le 29 juillet, sur 8 chiens auxquels l'œsophage avait été lié, 3 ont survécu, ce sont ceux sur lesquels le lien a été détaché. Les cinq autres sur lesquels le lien a été maintenu, sont morts.

M. Jobert vous a rendu compte, dans votre séance du 12 août, de quatre expériences de ligature à demeure : 2 des sujets de ces expériences sont morts et 2 ont survécu.

Dans les expériences de M. Follin, le lien constricteur n'a été maintenu que sur 2 chiens, et tous les 2 sont morts.

Sur 4 chiens auxquels M. Colin a fait la ligature de l'œsophage, 1 est mort par accident, et 2 des suites de l'opération ; 1 seul a survécu.

Enfin, nous trouvons dans la thèse de M. Szumowski, que 11 chiens sur lesquels il a pratiqué la ligature de l'œsophage, en laissant à demeure le lien d'étreinte, sont tous morts des suites de cette opération.

Digitized by Google

D'où il résulte que 3 animaux seulement sur 25 ont pu résister et survivre à la constriction permanente de l'œsophage, ce qui donne une mortalité de 88 pour 100.

La durée de la vie, après la ligature de l'œsophage, a donné, dans les expériences que nous venons de relater, entre moins de deux heures et plus de six jours; mais le plus grand nombre des animaux est mort du troisième au sixième jour.

Voici du reste, à cet égard, les résultats que nous donne la la statistique des 25 sujets qui ont servi à ces expériences :

1 est mort en moins de deux heures;
1 — en trois heures;
2 sont morts de la vingtième à la vingt-quatrième heure;
3 en trente heures;
7 en trois jours;
6 en quatre jours;
4 en cinq jours;
1 en six jours;

Total 25.

Notez bien, Messieurs, que dans ce moment nous ne faisons que de la statistique; nous ne recherchons pas les causes de différences aussi considérables dans les résultats; nous prenons, quant à présent, ces résultats tels qu'ils sont donnés par les expérimentateurs.

Or, tels qu'ils se présentent, ils sont, en raison de leurs différences, d'une extrême importance pour l'application de la ligature aux expériences de toxicologie, car, à supposer, chose que nous aurons à examiner plus tard, que les accidents rapidement mortels qui sont survenus à la suite de la constriction de l'œsophage, soient la conséquence de la lésion des nerfs voisins de ce conduit, il ressort de cet enseignement précieux que ces accidents sont possibles, alors même que l'opération est pratiquée par des mains très-exercées, et, conséquemment, qu'il faut se tenir en garde contre la possibilité de son intervention dans les recherches expérimentales, où l'on se propose d'apprécier les propriétés des substances toxiques.

D'un autre côté, puisque la ligature permanente de l'œso-

Digitized by Google

phoge entraîne la mort du plus grand nombre des sujets auxquels elle est pratiquée dans les premier, deuxième, troisième, quatrième, cinquième et sixième jours qui suivent son application, il résulte de ce fait cet autre enseignement important, qu'on doit concevoir des doutes sur les propriétés toxiques des substances essayées comme telles, lorsque la mort ne survient, après leur ingestion, que les deuxième, troisième, quatrième, cinquième et sixième jours qui suivent l'opération, car alors il est difficile de discerner ce qui a causé la mort. Est-ce la ligature? Est-ce la substance administrée?

Je vois, par exemple, dans la deuxième série des expériences relatées par M. Bouley, dans sa note du 29 juillet, que les chiens portant les nos 3 et 4 sont morts, le premier trente heures, le deuxième trente-et-une heures après la ligature de l'œsophage. Au premier, on avait administré 4 grammes de sel marin, et au deuxième 10 grammes. Il est de toute évidence que ce sel n'est pas toxique à si faible dose, et cependant les chiens sont morts; donc ils n'ont pu mourir que par le fait de l'opération. Voyez à quelles conclusions erronées on pourrait être conduit, si, négligeant en pareil cas l'opération, comme chose de peu d'importance, on ne fixait son attention que sur les substances administrées, et si l'on ne voulait attribuer qu'à elles seules les effets survenus après leur administration. C'est ici surtout que le *post hoc, ergo propter hoc* peut être fécond en erreurs les plus graves. M. Bouley a fortement insisté sur ce point dans les deux communications qu'il vous a faites, et il a eu parfaitement raison.

Les symptômes qui se manifestent à la suite de la constriction permanente de l'œsophage sont, en général, d'une extrême prostration : les animaux sont abattus, ils restent presque constamment couchés et demeurent insensibles aux excitations extérieures. Si quelques-uns répondent encore aux caresses qu'on leur fait par l'agitation de leur queue et l'expression de leur regard, ce n'est de leur part qu'une manifestation passagère, et ils ne tardent par à retomber dans leur état de prostration et d'insensibilité.

Il y a, à cet égard, un assez parfait accord entre les expérimentateurs. Ouvrez la thèse de M. Szumowski et vous y verrez :

Digitized by Google

Exp. I. — Canis ex initio afflictus, nullo alimento appetito decubuit; postero die, cœpit languescere et tertio mortuus est.

Exp. II. — Secundo et tertio die, canis gradatim infirmior factus, quinto expiravit.

Exp. III. — Sequente die, appetito conservato, gradatim languescebat et tertio vespere succubuit.

Et ainsi de suite pour les autres.

C'est en effet là ce que nous avons observé sur nos chiens du Val-de-Grâce.

Il faut encore tenir grand compte, dans les expériences toxicologiques, de cet état symptomatique qui se manifeste presque constamment à la suite de la ligature permanente de l'œsophage, pour le rattacher à sa véritable cause et éviter ainsi les déductions erronées.

Lorsque les animaux succombent à la suite de la ligature permanente de l'œsophage, les lésions que l'on rencontre à leur autopsie sont différentes suivant que le moment où la mort survient est plus éloigné, ou plus rapproché de l'époque de l'opération.

Dans deux de nos sujets du Val-de-Grâce, qui ont succombé, l'un soixante-seize heures, l'autre quatre-vingt-onze heures après la ligature, l'autopsie a démontré la présence de vastes foyers purulents à la région du cou.

Sur le premier de ces animaux, le foyer mesurait 8 à 9 centimètres de longueur sur 5 de largeur. Le pus, d'une couleur brune, avait une odeur fétide. L'artère carotide, le nerf vague, la partie gauche de la trachée, et l'œsophage baignaient dans le pus, qui fusait jusqu'à la première côte.

Toutes les membranes de l'œsophage étaient en plusieurs points coupées par la ligature, et l'intérieur du conduit communiquait avec le foyer purulent.

Du reste, les nerfs pneumo-gastriques et récurrents, des deux côtés, n'étaient pas compris dans la ligature.

Les poumons étaient fortement congestionnés, mais surnageaient. Pas d'abcès métastatiques. Muqueuse de l'estomac et de l'intestin parfaitement saine.

Digitized by Google

Les lésions trouvées dans le deuxième chien étaient à peu près semblables :

Vaste décollement des parties molles du cou ; l'œsophage et le larynx sont séparés des vertèbres cervicales par un clapier purulent fétide.

Le sang a fusé jusqu'à la racine des poumons, et a pénétré dans les plèvres qui sont vivement injectées ; de nombreux abcès métastatiques existent au-dessous des plèvres viscérale et costale, surtout en dehors du péricarde. Le pus en est grisâtre et séreux, non fétide.

Dans les fusées purulentes, il est de même nature qu'au cou. Les poumons sont sains.

Le foie est très-gros, congestionné. La vésicule pleine de bile noire ; l'estomac et les intestins à l'état normal. La muqueuse est seulement colorée en vert porracé par la bile.

Mais voici maintenant les lésions trouvées sur le troisième chien, mort vingt heures seulement après la ligature. Les nerfs pneumo-gastriques et splanchniques sont trouvés libres et intacts ; quelques filets nerveux déliés, compris dans la ligature, appartiennent exclusivement au tissu de l'œsophage.

L'estomac et l'intestin grêle contiennent une assez notable quantité de substance sirupeuse, brune ou verdâtre ; *la muqueuse présente une coloration lie-de-vin.*

Les poumons paraissent sains, un peu hyperémiés. Les cavités droites du cœur, les veines caves et le système veineux du foie sont distendus par une grande quantité de sang noir.

Vous voyez, Messieurs, qu'il existe une différence très-notable entre les lésions trouvées dans les deux premiers sujets, morts trois et quatre jours après la ligature, et celles que l'on a rencontrées sur le troisième, mort beaucoup plus tôt.

Sur ce dernier, il n'y a pas de foyer purulent ; et, chose très-remarquable et d'une importance considérable au point de vue de l'application de la ligature œsophagienne aux études toxicologiques, bien qu'aucune substance n'ait été administrée à ce dernier sujet, cependant la muqueuse de son estomac et de son intestin grêle présentait une *coloration lie-de-vin*, comme si elle avait subi le contact d'un violent irritant. Le foie était distendu par une grande quantité de sang noir.

Digitized by Google

Nous trouvons dans le mémoire de M. Colin la relation d'un fait analogue : la muqueuse de l'estomac du second de ses chiens, mort à la suite d'une ligature œsophagienne, avait une teinte un peu brunâtre.

MM. Bouley et Raynal avaient avancé, dans leur note du 29 juillet, que, sur les animaux qui succombaient à la suite de la ligature de l'œsophage, on trouvait souvent le foie dans un état de turgescence, et la muqueuse de l'estomac et de l'intestin grêle fortement congestionnée.

Le fait que nous venons de rapporter leur donne raison dans une certaine limite, puisqu'il prouve que ces lésions peuvent en effet survenir ; mais elles ne sont peut-être pas aussi fréquentes qu'ils l'ont avancé, puisque, sur trois chiens, nous ne les avons rencontrées qu'une seule fois.

Quoi qu'il en soit de ces différences dans les résultats de nos observations et des leurs, ces lésions peuvent exister, c'est là le fait important.

Les lésions de la région cervicale, effets directs du traumatisme, paraissent être beaucoup plus communes que celles de l'appareil digestif. Nous les avons constatées sur deux de nos sujets du Val-de-Grâce ; M. Jobert les a signalées dans sa communication du 12 août 1856 ; enfin M. le docteur Szumowski les signale également dans les 11 cas où la mort a été la conséquence de la constriction permanente de l'œsophage ; voici, en effet, ce que nous trouvons dans sa thèse :

Exp. I. — Sectum post mortem corpus, ad locum deligatum purulentam infiltrationem, œsophagum in parte anteriore, duobus in locis per quæ ligatura pervasit, vulneratum exhibuit.

Exp. II. — Sectio, œsophagum a ligatura in duas partes divisum, regionem carotideam sinistram pure infiltratam, ventriculum, intestinaque exigua quantitate fluidi biliosi repleta, pulmonem dextrum hyperæmicum, et in parte inferiore adeo hepatisatum, obtulit.

Exp. III. — Autopsia, inter œsophagum et columnam vertebralem abcessum, in pleura sinistra exsudatum, œsophagum diruptum, obtulit, etc., etc.

La fréquence de ces lésions traumatiques qui jouent un rôle

Digitized by Google

principal dans la détermination des accidents mortels après la ligature, doit être prise en grande considération par les expérimentateurs toxicologistes, et il nous semble qu'on peut formuler, comme règle rigoureuse, que toute expérience de toxicologie, dans laquelle cette complication est intervenue, doit être annulée comme entachée de suspicion légitime, attendu l'impuissance où l'on se trouve de discerner si, en pareils cas, les accidents mortels résultent des substances essayées, ou de la présence d'un foyer purulent sur le trajet des nerfs du cou.

(*La suite au prochain numéro.*)

Sociétés savantes.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur l'absorption et le dégagement des gaz par les dissolutions salines et par le sang;

Par M. Fernet.

L'absorption des gaz par les liquides est ordinairement due à deux causes : tantôt elle est le résultat d'une simple action dissolvante, et la quantité du gaz dissous suit alors toutes les variations de la pression extérieure ; tantôt elle s'effectue par l'effet d'une véritable action chimique, et, dans ce cas, la quantité du gaz dissous demeure constante et invariable quelle que soit la pression.

On sait, depuis longtemps déjà, que le sang absorbe l'oxygène avec beaucoup d'avidité. Le pouvoir absorbant de l'eau pure étant représenté par 1, celui du sang dans les mêmes circonstances doit l'être par 14. Cette absorption si considérable est-elle l'effet d'une dissolution simple ou d'une véritable action chimique? Telle est la question que M. Fernet s'est posée tout d'abord et qu'il a résolue par l'application du principe précédent.

Mais comme cette question se rattache d'une manière intime au grand phénomène de la respiration, M. Fernet a pensé qu'il

devait étendre son travail à tous les gaz de la respiration, tels que l'azote, l'oxygène, l'acide carbonique. Il a pensé en outre que, pour aborder le problème avec quelque chance de succès, il devait le ramener à ses éléments les plus simples et étudier séparément l'action absorbante exercée sur les gaz de la respiration.

1° Par les sels minéraux qui existent dans le sang;

2° Par le sérum du sang;

3° Par le sang lui-même.

Voici les résultats extraits du rapport de M. Balard:

Le chlorure de sodium ne paraît exercer aucune action chimique sur les gaz de la respiration. Ces gaz, une fois absorbés, suivent toutes les variations de la pression extérieure. Ils disparaissent en totalité si la solution est portée dans le vide, ou même si elle est traversée par un courant de gaz étranger.

Les sels alcalins, tels que le carbonate et le phosphate de soude, augmentent le pouvoir absorbant de l'eau à l'égard de l'acide carbonique; mais il y a ici une distinction à établir: une portion très-notable du gaz se trouve absorbée par l'effet d'une action chimique, et demeure invariable, quelle que soit la pression, tandis qu'une autre portion, manifestement plus faible que celle qui est absorbée par l'eau pure, se trouve soumise à la loi de Dalton, et suit par conséquent les variations de la pression extérieure.

Cet effet des sels alcalins à l'égard de l'acide carbonique était facile à prévoir. Mais ce qui n'aurait pu l'être, c'est l'action qu'exercent ces mêmes sels à l'égard de l'oxygène. Ici encore la quantité de gaz absorbé peut être considérée comme formée de deux parties: l'une, proportionnelle à la pression, moindre que celle qu'aurait dissoute l'eau pure dans les mêmes circonstances, et d'autant plus petite que la solution est plus concentrée; l'autre, indépendante de la pression, et augmentant au contraire à mesure que la solution saline est plus concentrée. La somme de ces deux quantités, qui varient en sens inverse avec la richesse de la solution, est toujours un peu plus grande que celle qu'aurait dissoute l'eau pure.

L'azote ne présente rien de semblable, et se comporte comme son indifférence chimique permettait de le pressentir.

Digitized by Google

Si l'on cherche maintenant quelle est l'action exercée soit par le sérum du sang, soit par le sang lui-même, voici ce que l'on trouve :

L'albumine, qui constitue d'une manière presque exclusive le sérum du sang, diminue la solubilité de l'azote et de l'acide carbonique qui ne sont absorbés en pareil cas que par l'effet d'une dissolution simple, tandis qu'elle détermine au contraire une solubilité plus grande de l'oxygène qui semble déjà retenu par une espèce d'affinité.

Mais ce sont surtout les globules sanguins qui contribuent à cette absorption et à cette fixation d'oxygène dans le sang. Ces globules n'influent pas sensiblement sur la solution d'acide carbonique ; mais ils absorbent l'oxygène et le condensent avec une activité qui leur est propre, avec beaucoup d'énergie. La quantité d'oxygène fixée par cette cause est cinq fois plus grande que celle dont se chargerait le sérum par un simple phénomène de dissolution. On se demande dès lors sous quel état il existe, et s'il agit d'une manière immédiate sur la matière organique qui l'a condensé.

Il faut admettre que cet oxygène reste disponible pour produire plus tard les phénomènes de la combustion intérieure, semblable en cela à l'oxygène condensé par l'essence de térébenthine, et qui, avant de la transformer en résine, se maintient pendant quelque temps libre, mais avec des aptitudes spéciales à la combinaison, aptitudes qui lui font produire des phénomènes d'oxydation que l'oxygène ordinaire ne réaliserait pas.

Cet oxygène, condensé par les globules, peut être extrait par l'action du vide, aidé d'une température voisine de celle des animaux à sang chaud : on peut aussi l'éliminer par un courant de gaz étranger, sans qu'il entraîne avec lui de l'acide carbonique, fait important observé par M. Marchand, et que M. Fernet a été amené à vérifier dans l'exécution de ses propres recherches.

Digitized by Google

Sur le Melezitose, Nouvelle espèce de sucre;

Par M. Berthelot.

Le mot de glucose qui ne s'appliquait, dans l'origine, qu'au sucre de raisin proprement dit, s'applique aujourd'hui à toute une série de principes sucrés distincts, caractérisés par un ensemble de propriétés communes, parmi lesquelles celle de fermenter directement, d'être altérables par les alcalis, et de réduire le tartrate cupricopotassique. C'est ainsi qu'on connaît le glucose de raisin, le glucose de Malt, le glucose de fruits, le glucose de ligneux, le glucose lactique, etc....

De même, à côté du sucre de canne, sont venus se grouper divers sucres difficilement fermentescibles, non altérables à 100° par les alcalis et le tartrate cupricopotassique, représentés à 130° par la même formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, ayant enfin la propriété de se modifier par les acides et de se transformer en des sucres nouveaux appartenant à la catégorie des glucoses.

M. Berthelot a trouvé, il y a quelques années, le premier exemple de cette nouvelle série de sucres analogues au sucre de canne, en découvrant le mélitose. Plus tard, il en a publié un second exemple en faisant connaître la matière cristalline de la manne de Turquie, le *tréhalose*. Depuis M. Mitscherlich en a indiqué un troisième exemple dans la matière cristalline qu'il a extraite du seigle ergoté et à laquelle il a donné le nom de *mycose*. Aujourd'hui, M. Berthelot en fournit un quatrième exemple en présentant le *melezitose*, matière sucrée de la manne de Briançon.

Le melezitose offre les propriétés essentielles que nous venons de rappeler comme appartenant au groupe des sucres de canne; mais il se distingue du sucre de canne proprement dit par plusieurs caractères particuliers : ainsi sa saveur est moins sucrée, sa fermentation plus difficile, son pouvoir rotatoire est supérieur d'un quart à celui du sucre de canne. Enfin, et c'est là une remarque essentielle, il se modifie sous l'action de l'acide sulfurique, mais son pouvoir rotatoire diminue sans changer de signe.

Ainsi le sucre de canne, longtemps isolé par ses caractères, devient le type d'une catégorie de corps sucrés dont le nombre

Digitized by Google

va toujours se multipliant. C'est un point dont il faudra tenir compte dans les recherches analytiques relatives à l'étude des matières sucrées. Il sera désormais important de ne plus confondre avec le sucre de canne les sucres analogues, comme on l'a fait sans doute plus d'une fois, en se fondant uniquement sur les réactions générales que présentent leurs dissolutions, et sans chercher à isoler les sucres eux-mêmes à l'état pur et cristallisé.

Sur la transformation en sucre des divers principes immédiats contenus dans le tissu des animaux invertébrés;

Par M. Berthelot.

La partie organique du squelette des vertébrés est constituée essentiellement par des matières azotées insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans les alcalis, et très-voisines, par leurs caractères chimiques, de l'albumine et des corps analogues. On sait que la gélatine résulte de l'action prolongée de l'eau bouillante sur les matières azotées.

Mais la partie organique du squelette des invertébrés est constituée en grande partie par des principes tout à fait distincts des matières gélatineuses. La nature de ces principes varie : tantôt ils se rapprochent des substances cornées; tantôt ils présentent une résistance beaucoup plus grande à l'action des réactifs et offrent une analogie remarquable avec les principes immédiats les plus essentiels des tissus végétaux.

M. Berthelot a cherché à faire subir à ces derniers principes la transformation la plus caractéristique de la cellulose végétale, celle en vertu de laquelle cette substance fixe les éléments de l'eau et se change en sucre fermentescible.

Ses expériences ont porté d'abord sur des enveloppes d'*ascidies* (*cynthia papillata*, Sav.). Après les avoir isolées, fait bouillir pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis avec une solution de potasse marquant 32° à l'aréomètre, il les a lavées à l'eau distillée, séchées et soumises à l'analyse. Les nombres obtenus se sont trouvés en parfait accord avec la composition de la cellulose.

Il s'agissait d'opérer la transformation en sucre.

Digitized by Google

Pour y parvenir, M. Berthelot a eu recours à un tour de main particulier emprunté à l'industrie, et dans lequel on met en jeu des affinités puissantes agissant pendant un temps très-court. On délaie la matière sèche dans l'acide sulfurique concentré et froid; peu à peu la matière s'y liquéfie sans se colorer sensiblement. On verse alors le liquide goutte à goutte dans cent fois son poids d'eau bouillante; on fait bouillir pendant une heure; on sature par la craie, on évapore avec précaution la liqueur filtrée, et on obtient enfin un liquide sirupeux, mélange de sucre avec une substance non déterminée. Ce liquide réduit énergiquement le tartrate cupricopotassique, et est bruni par la potasse bouillante : délayé dans l'eau et mêlé avec la levure de bière, il fermente avec production d'acide carbonique pur et d'alcool. Ces divers caractères établissent la formation d'un sucre analogue au glucose aux dépens du principe contenu dans l'enveloppe des ascidies.

M. Berthelot a répété les mêmes expériences sur la chitine. Il a opéré sur la chitine du homard, sur celle de la langouste et sur celle des cantharides. Quelle qu'en fût l'origine, elle retenait toujours de 5 à 7 p. 100 d'azote. Cette présence de l'azote dans la chitine augmente l'intérêt de sa transformation en sucre. En effet, malgré la résistance de la chitine à l'action des réactifs, M. Berthelot a pu, à l'aide des mêmes procédés, la changer en un sucre analogue au glucose, réduisant énergiquement le tartrate cupropotassique, et fermentant au contact de la levûre de bière avec production d'acide carbonique et d'alcool.

Ces résultats établissent un lien nouveau et plus étroit, fondé sur une transformation chimique définie entre les principes immédiats contenus dans l'enveloppe des invertébrés, et ceux qui forment les tissus des végétaux.

Nouveau procédé pour doser l'urée.

Par M. Leconte.

Les procédés que l'on suit habituellement pour le dosage de l'urée laissent beaucoup à désirer, soit parce qu'ils donnent des résultats incertains, soit parce qu'ils exigent un temps considé-

Digitized by Google

rable, des appareils compliqués ou un grand nombre de liqueurs titrées.

Celui que propose aujourd'hui M. Leconte consiste à oxyder l'urée à l'aide de l'hypochlorite de soude, réaction d'où résulte du chlorure de sodium, de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote. La formule suivante rend compte du résultat obtenu :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 6(NaO, ClO) = 9\,NaCl + 4\,HO + 2\,CO^2 + 2\,Az.$$

La réaction commence à froid, mais elle devient plus énergique et surtout plus prompte à l'aide d'une douce chaleur : les gaz se dégagent alors avec une régularité parfaite pendant toute la durée de l'expérience, qui est d'environ une demi-heure. Le poids de l'urée se déduit du volume de gaz dégagé ; mais il faut remarquer que ce gaz est de l'azote pur, l'acide carbonique indiqué par la théorie étant retenu dans la liqueur à l'état de sesquicarbonate de soude.

L'appareil dont se sert M. Leconte se compose d'un petit ballon de 150 centimètres cubes, muni d'un tube abducteur dont l'extrémité s'engage sous une éprouvette graduée remplie d'eau. L'hypochlorite qu'il emploie est préparé en épuisant par l'eau bouillie et froide 100 grammes d'hypochlorite de chaux bien pulvérulent, faisant dissoudre dans le liquide filtré 200 grammes de carbonate de soude cristallisé, filtrant de nouveau et lavant le carbonate de chaux de manière à obtenir deux litres de liqueur.

Voici maintenant le mode opératoire :

On place l'urée dans le ballon avec un peu d'eau ; on ajoute rapidement l'hypochlorite de manière à remplir complétement la fiole, ou de manière, au moins, qu'en adaptant le bouchon, il monte un peu de liquide dans le tube abducteur. Lorsque la colonne liquide est arrivée à l'extrémité du tube à gaz, on engage cette dernière sous l'éprouvette graduée ; on place le ballon dans un petit bain-marie et on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition. Quand, malgré cette température, il ne se dégage plus sensiblement de gaz, on chauffe directement avec la lampe à alcool, et on maintient l'ébullition jusqu'à ce que la vapeur produise un bruit sec en se condensant dans l'eau, ce qui indique qu'elle ne contient plus de gaz.

Digitized by Google

L'urine doit être préalablement purifiée de la manière suivante : à 20 grammes d'urine, on ajoute 3 grammes de sous-acétate de plomb liquide ; on porte à l'ébullition ; on filtre et on lave trois fois le filtre ; on ajoute alors 3 grammes de carbonate de soude pulvérisé ; on porte de nouveau à l'ébullition ; on filtre encore et on lave trois fois ; on mesure le liquide obtenu qui forme ordinairement 50 centimètres cubes, dont la moitié représentant 10 centimètres cubes d'urine, est traitée comme ci-dessus.

Bien que la théorie indique que 1 décigramme d'urée doive fournir 37 centimètres cubes d'azote, M. Leconte dit n'en avoir jamais obtenu que 34 ; mais il ajoute que ce nombre a été constant, et cela résulte en effet du tableau de ses expériences que nous reproduisons :

Urée employée.	Volume de l'azote après correction.	Urée à laquelle correspond cet azote.
gr.	cc.	
0,060	20,44	0,0601
0,0575	19,71	0,0579
0,050	16,86	0,0502
0,050	17,09	0,0502
0,100	34,94	0,1020
0,100	34,17	0,1005
0,100	33,38	0,0982
0,100	33,76	0,0993
0,115	39,28	0,1155
Urine employée.		
cc.		
10	33,49	0,0985
10	33,45	0,0984
10,25	41,07	0,1207
10 (autre espèce)	32,38	0,0952
10 (urine purifiée)	30,61	0,0900

On voit, en comparant les deux dernières expériences, que les autres matières azotées de l'urine fournissent une quantité d'azote infiniment plus petite que celle de l'urée, et que, dans le cas actuel, le rapport est celui de 54 à 1000. On pourrait donc, à l'aide du procédé nouveau, constater les variations qui surviennent, non-seulement dans la proportion de l'urée, mais encore dans celle des matières azotées qui l'accompagnent.

H. Buignet.

Digitized by Google

Extrait des journaux Anglais.

Nouveaux métaux trouvés dans la mine de fer magnétique de Suède;

Par M. le professeur Ullgren.

On avait remarqué, depuis longtemps, que la mine de fer de Westerby, près d'Askersund, jouissait de qualités spéciales, et que lorsqu'on l'ajoutait, même en petite quantité, aux autres minerais de fer, elle changeait très-notablement les propriétés du métal obtenu.

M. le professeur Ullgren examina dernièrement un échantillon de cette mine, et crut y reconnaître deux nouvelles substances métalliques, l'une électro-positive, l'autre électro-négative.

Quand on fait dissoudre une petite quantité du minerai, et, qu'après avoir ajouté de l'acétate de soude à la solution, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on voit se former un précipité complexe qui renferme la première des deux substances mêlée au fer et à une petite quantité de zinc. On sépare ces deux derniers métaux par l'action successive des acides chlorhydrique et nitrique étendus, puis on calcine le résidu au contact de l'air, et on le fait fondre avec du carbonate de soude anhydre. Il se produit une masse jaune grisâtre que l'on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, et qui se réduit alors en une poudre noire métallique représentant la nouvelle substance électro-positive. C'est une matière difficilement attaquable par l'acide nitrique, mais assez soluble dans l'eau régale. La dissolution donne par les alcalis un précipité floconneux brun jaunâtre, et par le ferrocyanure de potassium, un précipité bleu ou vert. Quand on la mêle en petite quantité au sel de phosphore, et qu'on la fait fondre au chalumeau, on obtient un bouton transparent qui devient opalin dans l'intérieur même du jet de flamme.

Digitized by Google

Du reste, cette substance est complétement insensible à l'action de l'aimant.

Quant à la seconde, électro-négative, ainsi que nous l'avons dit, elle est obtenue de la solution acide par un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité qui se forme en pareil cas est brun, et il se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur brune. Il se dissout également dans l'eau régale, et, si on abandonne la solution à une évaporation ménagée, on obtient, comme résidu, une matière jaune brunâtre qui fournit un bouton incolore avec le sel de phosphore, mais qui ne paraît pas susceptible de réduction, quand on la fait fondre avec la soude caustique sur un morceau de charbon.

H. Buignet.

Correspondance.

A Messieurs les Rédacteurs du Journal de Pharmacie et de Chimie.

Amfreville-la-mi-Voie, le 20 août 1858.

Messieurs,

Nous trouvons dans le dernier numéro du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3ᵉ série, tome XXXIV, page 142, une lettre de M. H. Sainte-Claire-Deville à propos de notre ouvrage sur *l'aluminium et les métaux alcalins*.

Nous avons longtemps hésité à répondre à cette lettre, ne pouvant nous décider à attribuer à son auteur tout ce qu'elle renferme de récriminations injustes et d'insinuations malveillantes contre ces *très-jeunes gens* qui n'ont eu que le tort de vouloir soutenir jusqu'au bout une question à la réussite de laquelle ils s'étaient dévoués dès l'origine.

Nous laissons aux personnes qui ont bien voulu nous faire

Digitized by Google

l'honneur de parcourir notre livre, à juger si nous avons cherché à nous *approprier la part qui revient à M. Deville dans la question de l'aluminium*. Ce n'est pas seulement à la préface que l'on juge un livre, et c'est pourtant ce que donnerait à penser la lettre de M. Deville.

Aucun de nos lecteurs, nous en sommes persuadés, ne croira de bonne foi que ce soit nous, et non M. Deville, qui ayons reçu mission directe de Sa Majesté l'empereur, lorsque tout le chapitre relatif aux expériences de Javel porte en tête des pages : *H. Sainte-Claire-Deville*, et que son nom s'y trouve répété presqu'à chaque phrase.

Nous pourrions joindre ici les réponses peu encourageantes qui furent faites à des *lettres intimes* dont nous ne nous serions guère attendus à voir M. Deville faire une arme contre nous. Nous n'avions pas prévu, lorsque nous les écrivions, que les situations étaient changées : nous nous adressions encore au savant, nous n'avons plus trouvé qu'un concurrent.

Quant à ce qui concerne notre brevet, nous n'avons rien à ajouter ni à retrancher à ce que nous avons dit. Un homme d'honneur peut-il avoir deux paroles?

Si notre livre présente quelques lacunes relativement aux procédés actuels de la fabrication, elles ne concernent que la nouvelle usine de Nanterre, dont on a eu grand soin de cacher jusqu'ici le *modus faciendi*. En faisant un secret de ses procédés, cette usine est d'ailleurs parfaitement dans son droit, quoiqu'il y ait lieu de s'étonner que la publicité n'ait pas commencé du côté d'où on eût dû l'attendre. Nous laissons à d'autres personnes le soin d'apprécier cette question.

S'il y a quelque chose *de triste* en tout ceci, c'est de voir le silence affecté, toutes les fois que l'on a eu à parler de l'aluminium, à l'égard de l'usine d'Amfreville, dont on s'avoue d'ailleurs le premier promoteur ; silence injuste (non pas pour nous, au sujet desquels cela a peu d'importance), mais pour des personnes qu'un but plus patriotique qu'intéressé a engagées à soutenir cet établissement. S'il est quelque chose *de triste*, ce sont les efforts, si peu appréciés, de *deux jeunes gens* qui ont trouvé bien des entraves du côté d'où ils eussent dû espérer le plus d'encouragements.

Digitized by Google

Nous ne voudrions pas abuser de votre patience, messieurs ; c'est pourquoi nous terminons ici cette lettre déjà trop longue, en laissant à l'avenir le soin de juger les œuvres de chacun et la part qui leur revient.

Dans l'espoir que vous voudrez bien insérer cette réponse à la lettre de M. Deville dans votre prochain numéro, nous vous prions, messieurs, d'agréer la sincère assurance de nos sentiments les plus distingués.

Ch. TISSIER, Alex. TISSIER.

Chronique.

— Par arrêté en date du 14 août 1858, M. Filhol, professeur de pharmacie et de toxicologie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Toulouse, a été nommé directeur de ladite école, en remplacement de M. Dassier, décédé.

— Par decret impérial du 22 septembre, rendu sur la proposition du Ministre, secrétaire d'État de la guerre, M. Poggiale, pharmacien principal de première classe, professeur à l'École impériale d'application de médecine et de pharmacie militaires, a été nommé à un emploi de pharmacien inspecteur, membre du conseil de santé des armées.

— Un grave accident a eu lieu dernièrement à Pesth, dans une des salles de l'Université. Un peu avant la fin du cours de chimie, une cornue de verre contenant un mélange de cyanure de mercure et d'acide chlorhydrique, destiné à la production de l'acide prussique anhydre, fit explosion. Le professeur, M. Wertheim, et son préparateur furent blessés aux yeux. Les élèves auxquels M. Wertheim venait d'expliquer les terribles effets du poison qu'on préparait sous leurs yeux, furent pris d'une telle panique qu'au lieu de porter secours à leur professeur, ils se précipitèrent tous vers les issues de la salle ; quelques-uns, en sautant par une fenêtre qui donnait dans un corridor, renversèrent des bouteilles remplies d'acide sulfurique qui se trou-

Digitized by Google

vaient au pied de cette fenêtre : sept d'entre eux furent fortement brûlés aux mains et au visage.

— Un autre accident est arrivé dans le laboratoire de chimie de M. Marquart, près de Bonn. Ce chimiste venait de préparer de l'hypophosphite de soude : ce sel cristallisant très-difficilement, M. Marquart résolut de l'évaporer de manière à lui conserver son eau de constitution, en maintenant la température au-dessous de 100°. Mais l'ouvrier, chargé de surveiller l'évaporation, voulut hâter la dessiccation du sel. Il éleva imprudemment la température de manière à atteindre le point où l'hypophosphite sec, en perdant son eau de constitution, se décompose en hydrogène phosphoré et en phosphate basique. Alors une violente détonation se fit entendre : l'ouvrier fut gravement brûlé au visage et aux mains ; un autre ouvrier, qui travaillait dans la même pièce, resta pendant un quart d'heure assourdi par l'explosion.

(*Journal d'Anvers.*)

Revue Médicale.

Pathologie. — *Des maladies diphthéritiques et spécialement de l'angine couenneuse et du croup, — recherches récentes sur leur nature, leurs formes diverses, leur gravité, leur traitement.*

Physiologie. — *Sur la quantité d'oxygène que contient le sang veineux des organes glandulaires à l'état de fonction et à l'état de repos, et sur l'emploi de l'oxyde de carbone pour déterminer les proportions d'oxygène du sang ;* par M. Claude Bernard. (Académie des sciences, séance du 6 septembre 1858.)

La maladie qui a pour caractère essentiel le développement d'une fausse membrane sur une partie du tégument interne ou externe a reçu de M. Bretonneau le nom de diphthérite et plus

Digitized by Google

tard de diphthérie (de διφθέρα, membrane), cette seconde désignation ayant sur son aînée l'avantage de ne pas préjuger la nature inflammatoire de la maladie. En effet, dans les idées du médecin de Tours, généralement adoptées aujourd'hui, la place nosologique de l'affection diphthéritique est bien plus voisine des fièvres que des inflammations. Le mot de dothiénentérie (de δοθιήν, bouton, et ἔντερον, intestin), adopté par quelques pathologistes pour désigner la fièvre typhoïde, est du même auteur.

Le siége le plus fréquent de la diphthérie est la membrane muqueuse du pharynx (*angine diphthéritique, angine couenneuse*); vient ensuite, qu'elle soit affectée consécutivement à la précédente ou primitivement, la muqueuse du larynx (croup); puis celles des fosses nasales, des organes génitaux, cette dernière déjà beaucoup moins souvent atteinte que les précédentes : enfin aucune membrane muqueuse n'en est absolument à l'abri. Pour que cette maladie se développe sur la peau (*diphthérie cutanée*), il faut que celle-ci soit préalablement privée de son épiderme.

Cette maladie peut se développer isolément ou sur un petit nombre d'individus (*forme sporadique*), mais il est plus commun de l'observer *à l'état endémique ou épidémique*.

C'est à elle qu'il faut rapporter les épidémies si meurtrières consignées dans les annales de la médecine sous le nom d'*angines malignes*, d'*angines gangréneuses*, d'*angines putrides*, selon la judicieuse interprétation de M. Bretonneau qui a donné de ces maladies une théorie claire et nette qui s'applique à bon nombre de cas, mais cesse d'être vraie pour beaucoup d'autres. Les recherches de cet auteur, qui datent de 1820 et ont été consignées dans un traité spécial en 1826, lui assurent à jamais un rang distingué dans l'histoire de notre art. On doit lui savoir gré et de ce qu'il a fait personnellement et de l'impulsion vigoureuse qu'il a donnée à l'étude de ces maladies intéressantes, mouvement auquel il est juste d'associer le nom d'un autre maître, son élève : j'ai nommé M. Trousseau. Bien qu'aucune année n'ait été stérile pour l'étude des graves questions relatives à l'origine, au début, au mode de propagation et d'extension, à la terminaison spontanée et au traitement de la maladie, les nombreuses épidémies observées en 1857 et 1858 dans plusieurs départements de la France, et en particulier celle de Paris, ont

Digitized by Google

permis de soumettre à un nouveau contrôle la solution proposée pour quelques-unes de ces questions et de mieux poser certaines autres. Ce sont ces résultats que nous nous proposons d'exposer aussi sommairement que possible dans cet article.

§ I. *Nature et formes diverses de la diphthérie.* — Dans la doctrine de M. Bretonneau, le mal commence par le pharynx pour s'étendre ensuite au larynx et déterminer la mort par suffocation. Telle a été en effet la marche suivie dans l'épidémie de Tours, comme dans beaucoup d'autres avant et depuis, et ce qui parut à cet auteur et à ceux qui reçurent ses impressions, la règle. Elle doit être modifiée sous deux rapports. 1° Il faut admettre, comme l'a très-bien démontré M. Trousseau dans la discussion qui a eu lieu sur ce sujet à la Société médicale des hôpitaux, que l'on voit un grand nombre d'affections diphthéritiques commencer par le pharynx et devenir mortelles sans tuer par la suffocation ; 2° Il faut aussi reconnaître avec M. Sée un croup simple, celui que Home a décrit, qui ne procède pas du pharynx, mais envahit primitivement le larynx, et peut tuer d'emblée par obstacle mécanique et peut-être paralysie de la glotte, ou consécutivement tantôt par l'envahissement des bronches et tantôt par l'épuisement. Ce qui fait, en conservant comme de raison la forme décrite par M. Bretonneau, trois manières d'être d'une maladie, la même selon moi, mais trois modes différents par les symptômes, la marche et les chances de guérison.

A ces différences fournies par le siége et l'origine de la maladie, il convient d'en ajouter une non moins importante, tirée du génie même de celle-ci, comme je crois l'avoir démontré dans la discussion dont j'ai parlé.

Comme pour la variole, la scarlatine, la rougeole, comme pour presque toutes les maladies, il existe une *forme grave, maligne* et une *forme bénigne*, le plus souvent reconnaissables dès l'invasion du mal. Prises chacune dans leur type le plus manifeste, l'une guérira, pour ainsi dire, spontanément : l'autre fera mourir le malade malgré les secours les plus prompts et les plus énergiques. Je néglige avec intention les cas intermédiaires douteux qui se rencontrent aussi, bien entendu, dans la pratique.

Je sais qu'il existe une maladie bien décrite dans ces derniers

Digitized by Google

temps par M. Gubler sous le nom d'*angine herpétique*, qui ressemble à l'angine couenneuse par la production de pellicules blanchâtres sur les amygdales ou d'autres parties de l'arrière-gorge et est souvent confondue avec cette dernière; mais il existe aussi une forme bénigne, et quelquefois très-bénigne de l'angine diphthéritique, comme j'en ai cité des exemples, comme MM. Trousseau, Blache, Guérard, See, disons mieux, comme tous les praticiens en ont observé. Une démonstration péremptoire de cette assertion est fournie : 1° par les caractères locaux propres à la diphthérie; 2° par ce que j'appellerai la raison étiologique. Il n'est pas rare de voir la maladie se propager parmi divers membres d'une famille, les habitants de la même maison, à quelques jours d'intervalle, et produire chez celui-ci une forme grave, chez celui-là une forme bénigne. — Nous ne connaissons, hélas! que trop de victimes parmi les médecins, et plus d'un a pris le poison à une source qui ne pouvait faire soupçonner la malignité. En un mot, il est avéré qu'une *forme bénigne* transplantée par contagion peut engendrer une *forme grave*, *mortelle*, et *vice versâ*.

Pour ne pas compliquer la question, je n'examinerai pas si l'angine couenneuse grave de la scarlatine, décrite par Graves, de Dublin, et susceptible, contrairement à l'opinion de M. Bretonneau, comme MM. Graves, Trousseau et See en ont observé des exemples de se propager dans le larynx, doit être regardée comme une *diphthérie* compliquant la *scarlatine* ou comme une dépendance directe de cette dernière maladie; je ne suivrai pas davantage le développement de la maladie diphthéritique sur d'autres membranes muqueuses, à la peau, et je résumerai ce point de doctrine en disant que l'on doit admettre aujourd'hui :

1° Une *angine herpétique* distincte de la diphtérie, quoique souvent confondue avec elle (*angine couenneuse simple* de quelques auteurs);

2° Une *angine diphtérique* pouvant se développer primitivement dans le pharynx, y rester circonscrite ou envahir consécutivement soit le larynx, soit les fosses nasales, circonstance toujours grave et qui indique une activité plus grande du poison morbide;

Digitized by Google

3° Une *diphthérie laryngée* primitive ou croup proprement dit;

4° Une forme grave, maligne, septique et une forme bénigne; la première pouvant amener la mort par une sorte d'empoisonnement, avec ou sans obstacle à la respiration, la seconde ne pouvant guère produire la mort que par le second mode, c'est-à-dire par suffocation.

§ II. *Du traitement de l'angine diphthéritique et du croup.*— Tant que l'on crut, selon la doctrine édifiée par M. Bretonneau, que les fausses membranes, une fois développées dans le pharynx, avaient une tendance en quelque sorte fatale à se propager au larynx, et que tout le danger de la maladie résidait dans cette extension, on eut recours au traitement topique le plus énergique. Le mot d'ordre une fois donné d'intervenir à la première apparition des points blanchâtres, la marche spontanée de la maladie dut être pour un temps voilée, et le traitement put revendiquer des droits dans toutes les guérisons obtenues. La connaissance de ce fait que la diphthérie peut faire mourir sans penétrer dans le larynx et sans produire aucun trouble de la respiration, remit en doute l'utilité des topiques et de la cautérisation, et la trachéotomie elle-même fut appréciée à sa juste valeur, celle de permettre au malade de respirer, ou suivant l'expression de M. Trousseau, de vivre pendant que la diphthérie, abandonnée à elle-même après cette opération, guérit par les seules ressources de la nature.

Ajoutons aussi que la disposition de notre époque à soumettre à une révision sévère les traitements les mieux accrédités, et à restituer à l'expectation la part légitime qui lui revient dans beaucoup de succès thérapeutiques, n'a sans doute pas été sans influence sur la révolution qui s'est opérée dans la manière d'envisager les cas de guérison observés dans la diphthérie.

Bref, tout le monde s'accorde à reconnaître aujourd'hui que l'angine diphthéritique et le croup sont susceptibles de guérir spontanément. Quant à la fréquence de cette terminaison, elle varie selon les épidémies et en raison inverse de leur gravité. A tort ou à raison la confiance dans les topiques énergiques, et en particulier dans les caustiques, est fortement ébranlée; le chlorate de potasse et les alcalins qui, depuis quelque temps, ont la faveur

Digitized by Google

du public médical, perdent tous les jours du terrain. Les vomitifs seuls paraissent encore destinés à tenir pour longtemps le premier rang parmi les agents thérapeutiques accrédités dans cet ordre de maladies. La diphthérie, maladie généralement regardée comme spécifique et due à une cause interne, attend comme presque toutes ces dernières un remède également spécifique : son mercure ou son vaccin. Si je m'en rapporte à ma propre expérience, les caustiques ont rarement de l'utilité, sont souvent nuisibles, et les vomitifs, associés au chlorate de potasse et aux alcalins remplissent du moins la première des conditions en thérapeutique : *primo non nocere.*

Cependant je suis loin d'exclure l'emploi des topiques astringents préférables de beaucoup, selon M. Loiseau, aux caustiques.

Le traitement de l'honorable praticien de Montmartre, qui consiste dans l'emploi exclusif et alternatif de l'alun et du tannin, paraît avoir réussi, au témoignage de M. Trousseau et de M. Blache, dans des cas reconnus par ces hommes si compétents, d'une extrême malignité. Dans les cas où le mal a pénétré dans le larynx et dans ceux où il l'envahit primitivement, M. Loiseau, au moyen d'une sonde spéciale, introduit directement ces mêmes topiques dans le larynx. Ce procédé est beaucoup moins laborieux qu'on ne serait disposé à le croire avant de l'avoir vu pratiquer ou pratiqué soi-même.

Les résultats annoncés par M. Loiseau tiennent vraiment du merveilleux, puisque jusqu'à l'année 1857, c'est-à-dire dans l'espace de 16 ans, il n'aurait perdu aucun malade affecté d'angine couenneuse. « Depuis cette époque, dit-il (*Gazette des hôpitaux*, n° 39, 3 avril 1858), j'ai eu à soigner environ trente nouveaux cas graves, c'est-à-dire précédés de fièvre intense et de gonflement plus ou moins prononcé des ganglions sous-maxillaires, cervicaux ou parotidiens. Sur ce nombre un seul est mort ; tous les autres, sans exception, ont été guéris au bout de quatre jours de traitement.

Au reste, voici la manière de procéder décrite par l'auteur lui-même (*loco citato*) : « Aussitôt que j'ai reconnu la présence de fausses membranes, je fais faire des insufflations répétées de quart d'heure en quart d'heure d'abord, et d'heure en heure ensuite et toujours alternativement tannin et alun; et dans la

Digitized by Google

crainte que les insufflations ne pénètrent pas toujours au fond de la gorge, j'y fais directement porter les mêmes poudres, soit avec un morceau d'éponge au bout d'une baleine, ou avec un petit pinceau de charpie. Lorsque le malade peut se gargariser, j'ajoute à ces attouchements de poudre les gargarismes fréquemment répétés avec les solutions des mêmes substances, toujours l'une après l'autre. Enfin, lorsque les fausses membranes semblent se rapprocher du larynx, j'injecte de petites quantités des mêmes solutions derrière l'épiglotte, à l'aide d'une petite seringue dont la canule est suffisamment recourbée. Pour maintenir la bouche ouverte pendant cette petite manœuvre, et lorsqu'il s'agit d'un enfant indocile, je me sers d'un baillon à deux branches en forme de diapason que l'on peut improviser en recourbant une tringle de rideaux, ou tout autre morceau de fil de fer assez résistant. Les branches de cet instrument sont placées entre les arcades dentaires et l'extrémité en est confiée à un aide. L'enfant est maintenu solidement par deux aides, dont l'un le tient assis sur lui, les jambes prises entre ses cuisses, et chacune des mains tenue dans chacune des siennes, tandis que le second fixe solidement la tête entre ses deux mains. L'enfant ainsi maintenu, toutes les manœuvres dans l'intérieur de la bouche et même du larynx sont rendues faciles.

» Le plus ordinairement, après quelques heures de l'emploi répété de ces moyens, la déglutition devient possible, la gêne et la douleur diminuent, et dès le deuxième ou tout au plus le quatrième jour les fausses membranes disparaissent. Je ne cautérise que chez les très-jeunes enfants, et seulement l'entrée du larynx, et lorsque cet organe est menacé ; les caustiques ne me paraissent pas avantageux dans le traitement de l'angine couenneuse. En effet, lorsque je les employais, il me fallait dix, douze et même quinze jours pour obtenir une guérison complète. Je crois aussi que la partie dénudée, après la chute des escarres, favorise l'absorption des matières putrides que cette médication est appelée à détruire, car à l'aide de son emploi la fétidité de l'haleine disparaît assez promptement.

» En résumé, voici les avantages que je crois devoir à cette médication :

» 1° Diminution rapide du gonflement et de la douleur ;

Digitized by Google

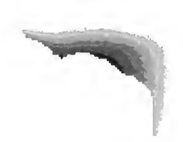
» 2° Déglutition rendue promptement possible ;

» 3° Absence de fétidité et, par suite, d'accidents septiques.

» Je n'ajoute à ce traitement qu'une alimentation aussi tonique que possible : Eau rougie et même vin, si le malade peut le supporter. J'évite tout médicament interne dont le moindre inconvénient est de porter le dégoût et de retarder l'alimentation qui seule peut régénérer le sang. »

Tel est le traitement de M. Loiseau. Au témoignage de MM. Blache et Trousseau j'ajouterai celui de M. Gros, qui a lu récemment à la société médicale des hôpitaux un fait de guérison très-remarquable par l'emploi de cette méthode dans un cas que l'on pouvait croire presque nécessairement fatal. Néanmoins, je me hâte d'autant moins de conclure, que cette médication est en ce moment à l'essai dans plusieurs hôpitaux où les occasions de l'appliquer ne sont malheureusement encore que trop communes.

Je ne dirai, en raison même de la fraîche date de son apparition, qu'un mot du *tubage forcé de la glotte* que M. Bouchut propose pour remplacer la trachéotomie dans les cas de croup à la période asphyxique. Il s'agit de l'introduction ou du séjour permanent d'une canule dans la partie supérieure du larynx, opération inspirée par la facilité récemment démontrée du cathétérisme de ce conduit. Nous imiterons dans cette circonstance la réserve de l'auteur lui-même, qui a tracé notre conduite dans les lignes suivantes :« Je ne me permettrai pas de juger cette méthode, ni de fonder sur elle aucune espérance que pourrait démentir la clinique. Au début des innovations thérapeutiques, il faut laisser la parole aux faits, observer et raconter heure par heure, puis attendre qu'on en ait un grand nombre avant de tirer une conclusion avantageuse ou défavorable. » (*Séance de l'Académie de médecine du* 14 septembre 1858.)



Digitized by Google

PHYSIOLOGIE. — *Sur la quantité d'oxygène que contient le sang veineux des organes glandulaires à l'état de fonction et à l'état de repos, et sur l'emploi de l'oxyde de carbone pour déterminer les proportions d'oxygène du sang ;* par M. Claude BERNARD. (Académie des sciences, séance du 6 septembre 1858.)

« Dans une communication faite à l'Académie, le 20 février de cette année, j'ai fait voir qu'à l'état normal ou physiologique le sang veineux des glandes est rutilant quand ces organes expulsent le produit de leur sécrétion, et qu'il est noir quand ces organes n'expulsent rien et sont dits à l'état de repos.

» Dans une autre communication, faite le 9 août dernier, j'ai indiqué par quel mécanisme physiologique deux ordres de nerfs tiennent sous leur dépendance les variations de couleur qui surviennent dans le sang veineux glandulaire. — Aujourd'hui je désire examiner les modifications chimiques du sang qui sont en rapport avec ses changements de coloration dans une même veine.

» Mais je dois m'empresser de dire qu'il ne s'agit pas ici d'une analyse chimique du sang. Dans cet examen des sangs veineux glandulaires, il ne sera question que de la détermination relative de l'oxygène, qui est le gaz auquel on a toujours attribué la couleur rutilante du sang. — Et encore ne me serais-je pas permis cet empiétement sur les attributions des chimistes, si je n'avais été amené par des considérations entièrement physiologiques, comme on va le voir, à employer un nouveau moyen très-simple pour la détermination de l'oxygène dans le sang.

» Il y a environ dix ans que je fis sur l'empoisonnement des animaux par l'oxyde de carbone, des expériences que j'ai répétées depuis dans mes cours au Collége de France en 1853 et 1856. Or, en étudiant l'action de l'oxyde de carbone sur le sang chez l'animal vivant, j'ai été amené à trouver que ce gaz empoisonne rapidement les animaux, parce qu'il déplace instantanément l'oxygène des globules du sang, et ne peut plus ultérieurement être déplacé par l'oxygène de l'air. D'où il suit que les globules du sang, en quelque sorte paralysés, sont devenus impropres à absorber l'oxygène et circulent comme des corps inertes, sans pouvoir désormais entretenir la vie.

Digitized by Google

» Si tous les globules sanguins sont atteints par une quantité d'oxyde de carbone suffisante pour déplacer tout leur oxygène, la mort est presque instantanée, et la vie ne peut plus être rappelée par l'insufflation artificielle; si une partie du sang a échappé à l'action délétère, la mort peut être plus tardive, etc.

» En un mot, j'ai considéré l'action si éminemment toxique de l'oxyde de carbone comme la conséquence de sa très-grande affinité pour la matière des globules sanguins. En effet, l'oxyde de carbone déplace rapidement l'oxygène, tandis que l'oxygène est incapable de déplacer à son tour l'oxyde de carbone.

» C'est cette singulière propriété toxique de l'oxyde de carbone, dont je crois avoir le premier reconnu le mécanisme, qui m'a conduit tout naturellement à employer ce gaz pour déplacer l'oxygène du sang. Ce moyen offre sur les anciens procédés l'avantage d'être très-rapide et plus rigoureux, parce que, par l'action toxique même que l'oxyde de carbone a fait éprouver au sang, se trouvent éliminées les causes de disparition de l'oxygène pendant la durée de l'opération.

« Depuis deux ans, j'ai employé ce procédé pour un grand nombre de recherches, et l'hiver dernier, au collége de France, dans mon cours qui a eu pour sujet l'étude du sang, j'ai développé publiquement les avantages de ce moyen d'analyse, en l'appuyant par des expériences nombreuses qui ont été répétées par M. Lecomte, et qui étaient instituées pour la détermination de la quantité relative d'oxygène dans les sangs des différents organes du corps.

» Voici en quelques mots comment j'opère :

» J'aspire le sang des vaisseaux au moyen d'une seringue graduée, et je le fais passer rapidement, à l'aide d'une canule en fer recourbée, dans un tube de verre gradué placé sur le mercure, et contenant préalablement le gaz oxyde de carbone. J'obtiens ainsi le sang à l'abri du contact avec l'air. Aussitôt que le sang est introduit, j'agite fortement de manière à opérer le mélange et à empêcher la coagulation. Je maintiens le contact de l'oxyde de carbone et du sang pendant une heure ou deux à une température de 30 à 40° et en ayant le soin d'agiter le sang, pendant ce temps, à deux ou trois reprises différentes. Le volume total du gaz ne change pas ordinairement parce que l'oxyde de

Digitized by Google

carbone déplace l'oxygène volume à volume. Sous l'influence de l'oxyde de carbone, on voit les sangs prendre une même teinte vermeille persistante, que j'ai signalée depuis bien longtemps comme caractérisant l'action de l'oxyde de carbone aussi bien dans le sang des vaisseaux chez l'animal vivant que sur le sang traité en dehors du corps.

« J'emploie habituellement pour chaque expérience 25 centimètres cubes d'oxyde de carbone pour 15 centimètres cubes de sang. Avec cette quantité de gaz, tout l'oxygène du sang peut être déplacé. On peut en acquérir la preuve en faisant une nouvelle addition d'oxyde de carbone, et dans ce second lavage on ne trouve plus d'oxygène d'une manière sensible.

» Pour l'analyse du mélange gazeux dans lequel se trouve l'oxygène déplacé, on s'est servi des procédés habituellement en usage : l'acide carbonique a été dosé par la potasse, l'oxygène par l'acide pyrogallique, et le dosage de l'oxyde de carbone, quand on y a eu recours, a été fait au moyen de sa transformation en acide carbonique par l'étincelle électrique.

» Après ce préambule un peu long, mais que j'ai cru nécessaire, j'arrive à l'objet essentiel de ma communication, qui est de savoir si le sang veineux glandulaire rouge contient autant ou plus d'oxygène que le sang glandulaire noir. J'ai pensé qu'il était nécessaire de poser ainsi la question. En effet, dans l'état actuel de nos connaissances, on ne pouvait faire que deux hypothèses sur la cause de la coloration du sang veineux vermeil qui s'écoule de la glande en fonction avec une activité telle, qu'il est, ainsi que nous l'avons dit, animé de pulsations comme le sang artériel quand la sécrétion est très-intense. On pouvait penser que le sang veineux rouge est tout simplement du sang artériel qui a traversé les capillaires avec une rapidité si grande qu'il n'a pas eu le temps de devenir veineux, c'est-à-dire de se dépouiller de son oxygène pour prendre à la place de l'acide carbonique.

» Mais on pouvait tout aussi bien admettre que le sang veineux rouge est du sang veineux ordinaire, avec cette différence qu'il n'est pas resté noir parce que, s'étant formé au moment de la sécrétion, il s'est trouvé débarrassé par l'excrétion glandulaire de son acide carbonique qui, sans cette circonstance, l'aurait rendu

Digitized by Google

noir, ainsi que cela a lieu quand la glande ne sécrète pas et que l'acide carbonique ne peut s'échapper. Cette dernière opinion acquérait un grand degré de vraisemblance par ce fait que tous les liquides sécrétés renferment une proportion considérable d'acide carbonique, soit en dissolution, soit à l'état de combinaison. La quantité comparative d'oxygène contenue dans le sang à son entrée dans la glande et à la sortie de ce même organe, était seule capable de décider de l'une ou de l'autre des deux hypothèses. Si en sortant de la glande le sang veineux rouge contient plus d'oxygène que le sang veineux noir et autant que le sang artériel, il est clair qu'il n'est pas devenu veineux. Si, au contraire, le sang veineux rouge donne une proportion égale à celle que renferme le sang veineux noir, on devra accepter la seconde opinion, à savoir que, pendant la sécrétion, le sang artériel devient veineux comme d'ordinaire, avec cette particularité qu'il resterait rouge, parce qu'alors il se débarrasserait sur place de son acide carbonique, au lieu de ne l'éliminer que plus tard dans l'organe pulmonaire.

» Voilà donc les termes du problème que je me suis proposé de résoudre; voyons actuellement ce que l'expérience va nous apprendre.

» J'ai opéré sur le sang de la veine rénale, parce que le volume de l'organe permet d'obtenir avec facilité des quantités de sang suffisantes pour les analyses comparatives.

» Sur un chien vigoureux et en digestion, après avoir mis à découvert les vaisseaux rénaux du côté gauche avec les précautions convenables, j'ai aspiré rapidement et porté immédiatement avec 25 centimètres cubes d'oxyde de carbone 15 centimètres cubes de sang de la veine rénale, pendant que l'urine s'écoulait abondamment par l'uretère et que le sang veineux était presque aussi vermeil que celui de l'artère. Aussitôt après, une des nombreuses divisions de l'artère rénale à son entrée dans le rein a été coupée, et par son bout central j'ai aspiré 15 centimètres cubes de sang que j'ai mis de même en contact avec une semblable quantité d'oxyde de carbone.

» Alors, pour troubler la sécrétion urinaire, j'ai enlevé la capsule surrénale du rein. L'urine cessa quelques instants après de couler par l'uretère, et le sang de la veine devint noir comme le sang veineux de la veine cave.

Digitized by Google

» A ce moment, j'aspirai 15 centimètres cubes de ce sang rénal noir, qui fut comme les deux autres mis en contact avec 25 centimètres cubes d'oxyde de carbone. Après une heure de séjour dans une étuve à une température de 30 à 40°, l'analyse des gaz en contact avec ces trois espèces de sang précédemment désignées, donna les résultats qui suivent pour les quantités d'oxygène qu'ils renfermaient, calculées pour 100 volumes de sang.

	Volumes d'oxygène.
1° Pour le sang veineux rouge.	17,26
2° Pour le sang artériel.	19,46
3° Pour le sang veineux noir.	6,40

» Dans une seconde expérience, on a trouvé 16 pour 100 d'oxygène dans le sang veineux rénal rouge, 17,44 dans le sang artériel aortique, et 6,44 dans le sang veineux de la veine cave.

» D'après ces expériences, on voit que le sang veineux rouge du rein (et il est présumable qu'il en est de même des autres sangs glandulaires) diffère du sang veineux ordinaire en ce qu'il ne s'est, pour ainsi dire, pas désoxydé. Ainsi se trouverait vérifiée notre première hypothèse, puisque ce sang a conservé les caractères du sang artériel. Toutefois, si cela est vrai pour les proportions d'oxygène qu'on y trouve, la proportion absolue ne serait pas exacte. En effet, ce sang veineux glandulaire rouge contient beaucoup moins de fibrine que le sang artériel; il renferme moins d'eau parce qu'il a fourni celle de la sécrétion, et, de plus, ce sang veineux rouge se montre constamment plus altérable que le sang artériel, c'est-à-dire qu'il devient noir spontanément beaucoup plus vite quand il a été retiré des vaisseaux, etc.

» Quoi qu'il en soit, en nous en tenant pour le moment uniquement à l'objet de ma recherche actuelle, c'est-à-dire à ce qui concerne la proportion d'oxygène du sang veineux glandulaire, nous voyons ce fait bien singulier, que c'est précisément pendant leur fonction, c'est-à-dire pendant qu'elles sécrètent, que les glandes laissent passer le sang rouge sans le désoxyder, tandis que pendant qu'elles ne fonctionnent pas, et n'expulsent aucun produit, le sang qui sort est noir, privé en grande partie d'oxygène et d'acide carbonique. Ici se présente de nouveau cette opposition entre le système glandulaire et le système muscu-

Digitized by Google

laire, sur laquelle j'ai souvent appelé l'attention. Dans les muscles, le sang veineux sort d'autant plus noir et d'autant plus désoxydé, que l'organe a fonctionné et s'est contracté plus énergiquement; dans les glandes, le sang sort d'autant plus rouge et d'autant plus oxydé, que l'organe a fonctionné, c'est-à-dire a sécrété avec plus d'intensité. Mais devons-nous considérer cette opposition dans les phénomènes apparents comme la preuve d'une différence radicale dans les procédés de nutrition et de fonctionnement des glandes et des muscles? En un mot, pouvons-nous dire que tandis que les muscles consomment de l'oxygène en raison directe de leur activité fonctionnelle, c'est le contraire pour les glandes? ou bien ne devons-nous pas plutôt, en face de cette conclusion singulière, concevoir des doutes sur la justesse de notre manière de désigner les états fonctionnels des glandes?

» Ce serait là mon opinion, et je pense que ces recherches conduiront à faire interpréter autrement ce qu'on appelle état de repos et état fonctionnel des glandes, et à nous faire distinguer là un état d'activité chimique et un autre un état purement mécanique. Je pourrais déjà apporter divers arguments en faveur de cette opinion; mais je m'arrêterai aux faits très-nets que j'ai précédemment fait connaître, me bornant à signaler ce côté obscur de la question qui servira de point de départ pour les recherches ultérieures. »

VIGLA.

Bibliographie.

Leçons de toxicologie;

Par M. L. ORFILA, agrégé de la Faculté de médecine de Paris.

Les études toxicologiques ont fait un pas immense le jour où, inspiré par son esprit éminemment investigateur, Orfila sut mettre à profit les découvertes contemporaines sur l'absorption, les enrichir de faits nouveaux et suivre dans leurs pérégrinations organiques les divers poisons

métalliques. De son côté, l'analyse chimique était arrivée à un degré de perfection suffisant pour extraire le métal d'un milieu si complexe que, pour les personnes étrangères à la science, le résultat semble tenir du prodige. — Tel est le progrès immense dont la toxicologie est redevable à Orfila, celui qui justifie l'honneur qu'il a eu d'être rangé de son vivant parmi les *princes de la Science*!!...

« Autrefois on se bornait à rechercher le poison dans les selles, dans les matières vomies ou dans celles qui restaient dans le canal digestif après la mort. Lorsque ces recherches avaient été infructueuses, l'expert était désarmé.

» En indiquant le moyen de retrouver le poison dans tous les organes, dans tous les tissus, Orfila a changé la face de la toxicologie; il a même, je ne crains pas de le dire, créé une science nouvelle. »

M. Louis Orfila, dans ce pieux hommage à la mémoire de son oncle, n'est que vrai dans son appréciation qui ne sera contestée par personne.

Nous ignorons, ainsi que nos devanciers, le *mode d'action* des poisons, et nous n'avons sur eux que le mérite de ne pas nous contenter d'explications illusoires; mais nous connaissons du moins les conditions nécessaires de cette action.

Nous savons, depuis les expériences ingénieuses de Fontana, de Magendie et autres, que, pour agir, les poisons doivent être absorbés, c'est-à-dire avoir pénétré dans le sang; que le système nerveux seul est impuissant pour propager leurs effets. — Nous avons, pour un certain nombre de ces substances, la démonstration directe de leur présence dans le sang, dans les sécrétions ou dans le tissu même des organes. — On a étudié avec soin les circonstances accessoires capables de favoriser ou de contrarier, de retarder l'absorption.

On a constaté l'élection, en quelque sorte spéciale, des divers agents toxiques pour certains organes, et on a été naturellement amené à rechercher combien de temps ils y séjournent, par quelle voie ils sortent de l'économie et quelle influence exerce leur présence. Qui ne voit l'importance de cette nouvelle voie de recherches pour la physiologie et la thérapeutique, et combien ont dû être réciproquement féconds ces efforts combinés, de quelle utilité ne doivent pas être, dans l'avenir, ces sortes d'échanges scientifiques!...

Pour n'en citer qu'un exemple, n'est-ce pas la présence de l'arsenic dans l'urine qui a indiqué à Orfila le parti que l'on pouvait tirer de la médication diurétique dans le traitement de l'empoisonnement par l'acide arsénieux? Qui ne connaît aujourd'hui l'efficacité réelle de l'emploi simultané des diurétiques, des purgatifs et des sudorifiques dans la plupart des empoisonnements?

M. Louis Orfila a bien raison d'insister sur les rapports nombreux de la toxicologie et de la pathologie. Quel champ d'observations plus com-

Digitized by Google

plet et cependant plus élémentaire ! Nous assistons à toutes les phases d'une évolution morbide dont nous connaissons la cause première, cette pierre philosophale des maladies développées spontanément.

Entre l'acide hydrocyanique qui décompose, pour ainsi dire, instantanément tous les éléments de la vie ou en supprime brusquement le principe, suivant le point de vue chimique ou vitaliste où l'on se place pour expliquer son action, et le plomb, le plus lent, mais aussi le plus subtil des poisons, nous avons tous les degrés d'actions intermédiaires.

Aussi l'on comprend que, frappé de semblables résultats, le médecin placé en présence de ces fléaux qui, comme le choléra, le typhus, la peste, la variole, la syphilis, les fièvres intermittentes et tant d'autres, qui constituent des espèces non moins distinctes que celles admises en histoire naturelle, le médecin, dis-je, frappé d'une analogie incontestable, soit conduit en dernière analyse à la conception théorique d'agents comparables aux poisons minéraux et désigne souvent ces X algébriques sous le nom de poisons morbides. Qui sait si l'étude patiente de la toxicologie ne nous conduira pas un jour à la découverte de quelques-uns de ces agents morbigènes ?

La richesse de détails dans les faits toxicologiques, la physionomie si originale, si individuelle des types pathologiques qui sont du domaine de la science des poisons, a frappé jusqu'à ce jour de stérilité les essais de classification. Mais heureusement le diagnostic spécial, loin d'y perdre, y gagne beaucoup. On peut entrevoir le moment où la description des phénomènes produits par chaque poison pourra être tracée de la manière la plus exacte par l'analyse de faits exclusivement empruntés à l'homme, et dégagée de cet échafaudage provisoire des expériences faites sur les animaux. La discussion récente de l'effet de la ligature de l'œsophage sur les chiens, montre combien les phénomènes de cette dernière provenance peuvent être complexes et combien l'erreur est facile.

Cependant, comme si la science la plus parfaite devait toujours avoir ses doutes et ses difficultés, je trouve une maladie, le choléra, dont les symptômes peuvent être simulés, à s'y méprendre facilement, quelquefois peut-être sans que l'erreur puisse être évitée, par les effets de deux substances minérales, l'acide arsénieux et le tartre stibié : nouvel argument à l'appui des analogies que nous cherchions à établir entre certains états pathologiques et toxicologiques.

Je sais gré à M. Orfila de n'avoir jamais oublié, dans le cours de ses excellentes leçons, qu'il parlait à des médecins et non pas à des chimistes de profession ; je lui sais gré surtout de m'avoir montré, avec son sens éminemment pratique, que les difficultés de l'art en toxicologie (non pas l'art de l'expert, mais celui du médecin) sont beaucoup moins grandes qu'on ne le croirait d'abord, et je trouve qu'il a tracé d'excellents préceptes sur les soins à administrer dans les cas d'empoisonnements.

Digitized by Google

Je ne parlerai pas de la conduite à tenir dans les cas où la substance toxique a pénétré dans l'organisme par les voies respiratoires, ou même de ceux plus communs où elle a été placée sur un point de la peau ou des membranes muqueuses accessibles à la main du médecin. Je ne veux suivre l'auteur que dans la condition, de beaucoup la plus fréquente et la plus grave, où le poison a été introduit dans l'estomac.

« Comment soustraire le malade à l'action du poison, combattre l'action locale et empêcher l'absorption? C'est tout simple : par des vomitifs ou tout autre moyen capable d'amener au dehors le poison qui est dans l'estomac, par des adoucissants et enfin par des contre-poisons. »

Or savez-vous quel est le vomitif préféré par M. L. Orfila? C'est l'eau tiède pure ou mieux chargée d'albumine.

« L'action de ces substances est beaucoup plus douce, car il importe de ménager l'estomac, de ne pas ajouter à l'irritation dont il est le siége. Outre la faculté de déterminer des vomissements, l'eau tiède pure ou albumineuse présente l'avantage d'affaiblir l'action délétère d'un grand nombre de poisons et d'en neutraliser quelques-uns. »

La titillation de la luette peut être nécessaire pour hâter le vomissement.

Dans le cas où ceux-ci ne peuvent être obtenus, on doit introduire dans l'estomac une sonde œsophagienne et, au moyen d'une seringue, injecter ou aspirer les liquides selon les besoins, comme cela se fait pour le rectum ou la vessie.

Mais ce qu'il importe de retenir, c'est que « l'eau tiède chargée ou non d'albumine, le lait, l'eau gommée, sont de très-bons adoucissants. En étendant ou en enveloppant le poison, ils atténuent ses effets sur la muqueuse gastrique. »

Les détails dans lesquels entre l'auteur sur les conditions que doit remplir une substance pour être acceptée à titre de contre-poison, montrent que les corps doués de ces qualités sont moins nombreux qu'on ne l'imaginerait au premier abord, et on prévoit que les cas où on pourra les utiliser sont assez rares.

« Les contre-poisons, même les plus parfaits, sont souvent inutiles, parce qu'ils ne peuvent être employés à temps. Avant que le médecin arrive près du malade, que le poison soit reconnu (et souvent il est impossible de le reconnaître), que le contre-poison soit préparé ou administré, la substance toxique peut produire des désordres irréparables. Voilà pourquoi l'eau albumineuse est la ressource la plus précieuse que nous possédions; partout il y a des œufs, et il suffit de battre cinq ou six blancs d'œufs dans un demi-litre d'eau pour les premiers moments. »

Cependant l'emploi des contre-poisons ne doit pas être négligé. Ils sont indiqués pour neutraliser ce qui n'a pu être éliminé par les vomissements et doivent être continués plus ou moins longtemps, suivant la quantité de poison ingérée et les symptômes observés.

Digitized by Google

J'ai suivi à la hâte M. L. Orfila dans quelques-uns des points de la toxicologie qu'il a traités, mais il est temps que, quittant les détails, je donne une idée de l'objet qu'il s'est proposé et du plan qu'il a suivi.

L'ouvrage imprimé est la reproduction de douze leçons, faites à l'École pratique de la Faculté de médecine. C'est une sorte d'introduction méthodique et raisonnée à l'étude de la toxicologie.

Toutes les questions importantes et générales y sont traitées avec une concision qui n'exclut pas la clarté, et si l'auteur s'est borné à traiter quelques parties de la science, du moins a-t-il été complet dans chacune de celles qu'il a abordées.

Négliger ou seulement indiquer les faits douteux, insister sur ceux qui sont positivement établis, insister surtout sur les notions pratiques, voilà ce que M. L. Orfila a voulu faire, et l'intérêt soutenu, je dirais volontiers la facilité avec laquelle nous avons lu l'ouvrage, nous fait croire qu'il a réussi. Il a trouvé sur son chemin plus d'une question de famille, il a su concilier le culte de la mémoire de son oncle et celui de la vérité; il a su, dans l'étude de la ligature de l'œsophage et des résultats fournis par les expériences sur les animaux, faire la part légitime des corrections et des additions contemporaines, tout en réservant les droits du fondateur : il n'est pas, comme il le dit lui-même avec esprit, aussi Orfila qu'on pourrait le supposer.

L'ouvrage est divisé en deux parties : la première est consacrée aux généralités sur l'empoisonnement ; la seconde comprend l'étude toxicologique de l'arsenic, — histoire complète du poison le mieux étudié jusqu'à ce jour et dans laquelle s'est présentée tout naturellement l'occasion d'appliquer le plus grand nombre des notions générales exposées précédemment.

La partie consacrée aux généralités contient plus de physiologie et de pathologie que de chimie, et il est bon de rappeler que l'auteur professait devant des médecins. On comprendra que nous-même ayons suivi cette même tendance dans notre analyse.

Le chapitre relatif à l'absorption du poison, est tracé avec un soin particulier et présente, sous forme d'une dissertation intéressante, l'état actuel de la science.

La leçon sur l'élimination des poisons n'est guère que le résumé de la dissertation inaugurale de l'auteur pour laquelle il a fait, comme on le sait, des expériences très-nombreuses. La partie relative aux symptômes, au diagnostic, au pronostic et au traitement de l'empoisonnement est traitée suivant les principes de la saine critique et de l'observation rigoureuse.

Dans la seconde partie, la chimie a nécessairement trouvé une place plus étendue que dans la première : les notions médico-légales relatives à l'arsenic, la description et l'emploi de l'appareil de Marsh y sont présentés avec tous les détails dont l'expert chimiste a besoin pour ré-

Digitized by Google

soudre les questions qui peuvent lui être soumises par les magistrats, sans que la partie afférente à la spécialité du médecin soit négligée pour cela. C'est une monographie complète, quoique succincte, de l'arsenic au point de vue médico-légal.

A en juger par ce début, M. Louis Orfila nous paraît appelé à un succès d'enseignement par les qualités qu'il montre dans l'exposition, la discussion, la critique des faits, par la nature nette, positive et pratique de son esprit; par une certaine dose de susceptibilité, de feu sacré qui n'exclut pas l'impartialité et le respect pour autrui. Le plus grand éloge que nous puissions faire de lui, c'est que sa manière, comme on dit en œuvres d'art, nous a rappelé plusieurs fois celle de son oncle, et, qu'en un mot, il est plus Orfila que sa modestie ne lui permet de le croire.

VIGLA.

Nécrologie.

— La France vient de perdre une de ses gloires scientifiques, le célèbre naturaliste Aimé Bonpland.

Bonpland était né à La Rochelle en 1773. Fils d'un médecin distingué, il se préparait lui-même à suivre la carrière de son père, quand les événements politiques le déterminèrent à entrer dans la marine. Après un long séjour sur les vaisseaux de l'État, il saisit avec empressement l'occasion de rentrer à Paris, et d'y compléter ses études. C'est là, chez Corvisard, qu'il fit connaissance d'un jeune Allemand de son âge, dont le nom devait bientôt devenir si célèbre, Alexandre de Humboldt. Liés tous deux d'une étroite amitié, ils firent ensemble leur fameuse expédition dans les régions équinoxiales du Nouveau Monde. Bonpland recueillit et classa dans ce voyage plus de six mille plantes alors inconnues aux botanistes. A son retour en France, il fit don de sa collection au muséum d'histoire naturelle, et reçut les remercîments de Napoléon Ier qui lui accorda une pension. L'impératrice Joséphine, qui l'avait pris en affection, lui confia la direction des jardins de la Malmaison. Après l'abdication de Fontainebleau et la mort de l'impératrice dont il reçut les derniers adieux, il retourna dans l'Amérique du Sud et fut nommé professeur d'histoire naturelle à Buénos-Ayres. Il parcourut en-

Digitized by Google

suite les Pampas, la province de Santa-Fé, le Chaco et la Bolivie, et pénétra jusqu'au pied des Andes où le gouverneur du Paraguay le fit arrêter comme espion. Il resta ainsi prisonnier pendant huit années jusqu'en 1829, après quoi il retourna au Brésil et se fixa dans sa modeste retraite de San-Borja où il est mort le 4 mai dernier.

Bonpland a attaché son nom à l'histoire des quinquinas, en décrivant plusieurs espèces de ces écorces, et en agrandissant le nombre des districts où s'exploite ce précieux produit. Parmi ses nombreux ouvrages, nous citerons les suivants : *Les plantes équinoxiales*, — *Monographie des mélastomées*, — *Vue des Cordillères et monuments indigènes de l'Amérique*, — *Voyage aux régions équinoxiales du Nouveau Continent*, publié en commun avec M. de Humboldt.

Digitized by Google

Sur la synthèse des carbures d'hydrogène;

Par M. Marcellin Berthelot.

(Extrait, par l'auteur, des *Annales de Chimie et de Physique.*)

(suite et fin.)

DEUXIÈME PARTIE.

TRANSFORMATION DU SULFURE DE CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

Les expériences exposées précédemment établissent la formation des carbures d'hydrogène au moyen des corps simples qui les constituent : ce résultat est si important, qu'il a paru utile de le démontrer encore par d'autres voies indépendantes des premières et plus directes, sinon plus décisives. On a pris le sulfure de carbone pour nouveau point de départ.

Ce corps se prête aisément à la formation des carbures d'hydrogène, en raison de la facilité avec laquelle il cède aux réactifs le soufre qu'il renferme. D'où résulte du carbone naissant, très-apte à s'unir avec l'hydrogène également naissant.

L'emploi du sulfure de carbone dans les expériences de synthèse donne lieu à des expériences concluantes, car c'est un composé très-simple, très-bien défini, analogue par sa composition à l'acide carbonique et de même susceptible d'être formé au moyen des deux corps simples qui le constituent. On pourrait cependant objecter que le sulfure de carbone n'a été préparé jusqu'à ce jour que par un seul procédé, la réaction du soufre, non sur le carbone pur, mais sur le charbon, c'est-à-dire sur une substance complexe, dont la structure particulière, due à son origine organique, influe d'une manière inconnue sur ses réactions. A ce point de vue, les résultats obtenus avec le sulfure de carbone n'ont pas tout à fait le même degré de certitude que les résultats obtenus avec l'oxyde de carbone. Malgré cette objection, la certitude des expériences de synthèse réalisées avec le sulfure de carbone ne paraîtra guère diminuée,

Digitized by Google

si l'on réfléchit à la composition simple et au caractère nettement défini du sulfure de carbone. Mais il est essentiel d'opérer avec un corps parfaitement pur et exempt de toute trace de substance étrangère.

Après avoir distillé à une température fixe une proportion de ce sulfure suffisante pour toutes les expériences que l'on se proposait de réaliser, on a soumis sa pureté aux épreuves suivantes :

1° On a distillé ce liquide et vérifié son point d'ébullition ; puis on a analysé séparément les premières gouttes volatilisées et les dernières portions demeurées dans la cornue à la fin de la distillation.

100 parties des premières gouttes ont fourni 84,3 de soufre,
100 parties du résidu ont fourni. . . . . . . 84,0 de soufre.

Ces nombres se confondent avec ceux qui répondent à la formule théorique du sulfure de carbone, CS^2 : en effet, d'après cette formule

100 parties de sulfure de carbone renferment 84,2 de soufre.

2° On a chauffé successivement, au rouge, à 400 et à 300 degrés, dans des tubes vides d'air, très-résistants et scellés à la lampe, quelques grammes de sulfure de carbone avec des métaux sulfurables, tels que le plomb, le cuivre, l'étain, le fer, le zinc, le mercure. Ces métaux doivent être pris parfaitement secs et exempts d'oxydes, si l'on veut prévenir l'action perturbatrice de l'eau et celle de l'oxygène. Tantôt on a poussé l'action des métaux jusqu'à destruction complète du sulfure de carbone, ce qui n'a pu être réalisé qu'avec le plomb, le cuivre et l'étain ; tantôt on s'est borné à une attaque incomplète et fractionnée, ce qui a pu être exécuté avec les six métaux signalés plus haut. Dans le premier cas, le sulfure de carbone a disparu complétement sans fournir trace d'hydrogène, de gaz ou de substance étrangère (1) ; dans le second cas, aucun gaz permanent, aucun

(1) Tous les échantillons de sulfure de carbone du commerce ne résistent pas aussi bien à cette épreuve: la plupart, après leur destruction

Digitized by Google

produit distinct du sulfure de carbone ne s'est développé.

Ainsi le sulfure de carbone destiné aux expériences présentait tous les caractères d'un composé pur et défini.

Pour le changer en carbure d'hydrogène, on l'a soumis à deux séries d'épreuves : tantôt on a fait réagir un gaz hydrogéné destiné à attaquer à la fois les deux éléments du sulfure de carbone ; tantôt on a combiné cette réaction avec celle d'un métal destiné à absorber entièrement le soufre du sulfure de carbone. Les gaz formés par la première voie demeurent mêlés avec la vapeur de sulfure de carbone incomplétement décomposé, ce qui introduit beaucoup de complication et d'incertitude dans les analyses et ce qui ne permet pas de condenser dans le brome le gaz oléfiant de façon à l'isoler des autres éléments gazeux : aussi ces résultats seront-ils indiqués seulement en dernier lieu et sans être regardés comme suffisamment démonstratifs.

Mais les gaz formés avec l'intervention d'un métal qui détruit complétement le sulfure de carbone se prêtent avec facilité aux épreuves ordinaires : on peut les soumettre directement à l'analyse, car ils ne renferment que de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène ; on peut également enlever à l'aide du brome le gaz oléfiant qu'ils renferment, puis régénérer de son bromure ce gaz oléfiant par les procédés décrits précédemment.

D'ailleurs, l'action d'un métal sur le sulfure de carbone a cet avantage, de présenter au gaz hydrogéné du carbone mis à nu dans l'état naissant, c'est-à-dire dans l'état le plus favorable à la combinaison : aussi ce procédé a-t-il fourni du gaz des marais et du gaz oléfiant : l'étude du gaz oléfiant a été poursuivie jusqu'à la régénération des composés alcooliques eux-mêmes.

Après avoir réalisé la synthèse du gaz oléfiant et du gaz des marais, on a poussé plus loin les expériences.

On a cherché à faire réagir, à la température rouge, l'un des hydrogènes carbonés précédents, le gaz des marais, sur l'oxyde de carbone, dans la pensée que l'oxygène et une partie de l'hydrogène entrant en combinaison pour former de l'eau, le car-

---

par un métal, laissent une trace de substance goudronneuse, d'ailleurs presque impondérable.

Digitized by Google

bone de l'hydrure s'unirait au carbone de l'oxyde et au reste de l'hydrogène et formerait un carbure d'hydrogène plus compliqué dans sa constitution. Cette expérience a réussi et l'on a obtenu une certaine quantité de propylène.

En résumé, le carbone du sulfure de carbone, en s'unissant à l'hydrogène, peut former des carbures d'hydrogène et servir, aussi bien que l'oxyde de carbone, de point de départ à la synthèse des composés organiques.

I. — *Synthèse du gaz des marais et du gaz oléfiant.*

La transformation du sulfure de carbone en carbure d'hydrogène s'exécute plus particulièrement par le procédé suivant :

Sur du cuivre ou sur du fer chauffé à la température du rouge sombre, on fait arriver un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré ; le métal s'empare à la fois du soufre contenu dans le composé hydrogéné et dans le composé carboné ; une partie de l'hydrogène devient libre, une autre s'unit au carbone et forme du gaz de marais, C^2H^4, une proportion sensible de gaz oléfiant, C^4H^4, une trace de naphtaline, $C^{20}H^6$.

On peut remplacer l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène phosphoré et même par la vapeur d'eau.

Enfin la proportion du gaz oléfiant peut être rendue plus considérable en faisant agir sur le fer un mélange de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone.

Ces expériences établissent la formation du gaz des marais et du gaz oléfiant au moyen du sulfure de carbone : une portion notable du sulfure concourt à cette formation. La proportion du carbone contenu dans le gaz oléfiant peut s'élever jusqu'au seizième du carbone contenu dans le sulfure de carbone : c'est-à-dire que 32 litres de vapeur de sulfure de carbone peuvent fournir un litre de gaz oléfiant. La proportion du carbone qui concourt à la formation du gaz des marais est beaucoup plus considérable, car 8 litres de vapeur de sulfure de carbone ont fourni plus de 1 litre de gaz des marais.

On a cru utile d'isoler ce gaz de son mélange avec l'hydrogène, et de l'analyser à l'état de pureté. Pour atteindre ce but, il suffit d'agiter avec de l'alcool absolu préalablement bouilli

Digitized by Google

1 litre du gaz obtenu dans la réaction du cuivre sur un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré. Ce gaz avait été préalablement lavé dans du brome. Après une agitation suffisamment prolongée pour saturer l'alcool sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique, on en a rempli exactement un petit ballon et on l'a porté à l'ébullition. On a employé les précautions ordinaires pour isoler le gaz dégagé, du liquide qui se volatilisait en même temps. On a lavé le gaz avec de l'acide sulfurique concentré pour enlever les vapeurs d'alcool, puis on l'a analysé :

1 volume de ce gaz a fourni exactement
1 volume d'acide carbonique en absorbant
2 volumes d'oxygène.

Ces nombres répondent à la composition du gaz des marais pur, dont la formation se trouve ainsi complétement démontrée.

Pour démontrer l'identité complète du gaz oléfiant préparé au moyen du sulfure de carbone avec le gaz oléfiant ordinaire, on a jugé nécessaire de changer ce gaz en composés alcooliques caractéristiques. On a opéré sur les gaz régénérés du bromure obtenu dans la réaction d'un mélange de sulfure de carbone, d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré sur le fer métallique. Ces gaz ont été agités avec de l'acide sulfurique concentré. L'absorption du gaz oléfiant s'est effectuée avec les caractères ordinaires, c'est-à-dire d'une manière lente et graduelle et avec le concours d'une agitation extrêmement prolongée. Quand elle a été terminée, on a étendu d'eau l'acide sulfovinique formé, en évitant toute élévation notable de température, on a saturé par du carbonate de baryte, filtré et évaporé au bain marie.

On a obtenu de beaux cristaux de sulfovinate de baryte parfaitement défini.

Ce sel a été chauffé au bain d'huile avec du benzoate de potasse à une température comprise entre 200 et 220 degrés; il a fourni de l'éther benzoïque, c'est-à-dire un nouveau composé défini et caractéristique.

L'ensemble des expériences précédentes fournit donc une

Digitized by Google

nouvelle méthode pour réaliser expérimentalement la synthèse du gaz des marais, celle du gaz oléfiant et celle de l'alcool au moyen des corps simples qui les constituent.

II. — *Transformation du gaz des marais en propylène.*

Le gaz des marais est le plus simple des carbures d'hydrogène et le moins condensé : car 1 litre de ce gaz renferme seulement 1/2 gramme de carbone, tandis que tous les autres gaz hydrocarbonés connus renferment dans 1 litre au moins 1 gramme de carbone. Aussi la synthèse du gaz des marais n'est-elle que le premier pas dans la synthèse des carbures d'hydrogène : on peut aller plus loin en soumettant le gaz des marais lui-même à diverses réactions : les unes reposent sur la formation intermédiaire de nouveaux composés liquides, et notamment sur la syntèse de l'esprit de bois. Les autres résultent de l'action directe que plusieurs corps gazeux exercent sur le gaz des marais. En voici le principe : le gaz des marais n'est pas seulement le moins riche en carbone de tous les gaz hydrocarbonés, mais son hydrogène est à son carbone dans un rapport plus grand que dans tout autre gaz : c'est ce qu'indique son nom d'hydrogène protocarboné et sa formule, C^2H^4, d'après laquelle l'hydrogène forme le quart du poids du gaz des marais. Si donc on enlève au gaz des marais une portion de cet hydrogène, à l'aide d'actions suffisamment ménagées, on pourra concevoir l'espérance d'obtenir quelqu'un des carbures d'hydrogène connus, tous plus riches en carbone et plus condensés.

On a cherché à enlever cette portion d'hydrogène par l'affinité de diverses substances, telles que l'oxygène et le chlore, employés en quantité insuffisante, avec le concours de l'étincelle électrique ou de la lumière solaire, telles encore que le brome, l'iode, l'acide carbonique, etc., à la température rouge. Aucun de ces essais n'a donné de résultat décisif; mais on a été plus heureux en faisant réagir le gaz des marais et l'oxyde de carbone : ces deux gaz dirigés ensemble à travers un tube de verre vert, chauffé au rouge sombre et rempli de pierre ponce, ont fourni une petite quantité de propylène, C^6H^6. Cette formation paraît

Digitized by Google

due à la réaction de 2 volumes de gaz des marais sur 1 volume d'oxyde de carbone.

$$2\, C^2 H^4 + C^2 O^2 = C^6 H^6 + 2\, HO.$$

TROISIÈME PARTIE.

TRANSFORMATION DES CHLORURES DE CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

Les composés que le carbone forme avec les corps simples présentent une physionomie particulière et se distinguent des autres composés par la plupart de leurs propriétés. Ces différences sont déjà sensibles dans les oxydes de carbone, qui peuvent cependant être rapprochés à juste titre des oxydes formés par les autres métalloïdes. Elles sont plus accusées dans le sulfure de carbone, si analogue aux composés éthérées par ses propriétés physiques, bien que ses aptitudes chimiques l'assimilent aux autres sulfacides. Mais les dissemblances deviennent surtout frappantes dans l'étude des chlorures de carbone. En effet, les chlorures formés par les autres métalloïdes sont presque tous de nature acide ou susceptibles de donner naissance à des acides en se décomposant au contact de l'eau; ce liquide les dissout ou les détruit avec une grande énergie. Au contraire, les chlorures de carbone sont des corps insolubles dans l'eau et parfaitement neutres vis-à-vis des réactifs acides ou alcalins.

En un mot, ces chlorures possèdent au plus haut degré les propriétés des éthers, c'est-à-dire des composés les plus caractéristiques de la chimie organique et les moins analogues aux composés formés par l'union réciproque des divers corps simples, à l'exception du carbone.

Ces propriétés spéciales des chlorures de carbone, qui rappellent déjà celles des carbures d'hydrogène, coïncident aussi avec une difficulté plus marquée dans l'union du chlore avec le carbone, avec une stabilité moindre, avec variété plus grande dans les produits de cette combinaison. Tandis que le carbone s'unit directement avec le soufre et l'oxygène, et que les composés formés résistent à l'influence de températures extrêmement élevées,

Digitized by Google

le carbone et le chlore ne se combinent pas directement, et la chaleur rouge suffit pour détruire toutes leurs combinaisons.

Aussi les chlorures de carbone, formés d'abord au moyen des carbures d'hydrogène, n'ont pu être produits par voie minérale que dans ces dernières années : c'est M. Kolbe qui a réussi le premier à former les chlorures de carbone par voie minérale, en faisant agir le chlore sur le sulfure de carbone. Sans développer ici cette belle réaction, il suffira de dire qu'elle peut donner naissance, suivant les circonstances, à quatre chlorures de carbone distincts, à savoir :

Le perchlorure, C^2Cl^4;

Le sesquichlorure, C^4Cl^6;

Le protochlorure, C^4Cl^4;

Et le chlorure de Julin, représenté jusqu'ici par la formule

$$C^4 Cl^2,$$

mais auquel les expériences qui vont suivre paraissent assigner la formule

$$C^{20} Cl^{10}.$$

Ce sont ces chlorures qu'il s'agit de changer en carbures d'hydrogène pour établir, par une troisième voie, la synthèse de ces carbures. Les affinités puissantes du chlore rendent facile cette transformation.

En effet, il suffit de faire agir sur les chlorures de carbone l'hydrogène libre à la température du rouge sombre pour en séparer le chlore sous forme d'acide chlorhydrique : une portion du carbone demeure libre, une autre portion s'unit à l'hydrogène et forme des carbures d'hydrogène correspondants aux chlorures décomposés. On prépare d'abord les quatre chlorures de carbone au moyen du chlore et du sulfure de carbone, puis on les décompose par l'hydrogène.

L'expérience s'exécute en vaporisant la substance chlorée dans un courant d'hydrogène convenablement réglé, et dirigeant le mélange à travers un tube de verre vert rempli de pierre ponce, et chauffé à une température comprise entre le rouge sombre et le rouge vif, selon les circonstances. Au sortir du

Digitized by Google

tube, les gaz traversent un flacon refroidi, un second flacon plein d'eau, une éprouvette ovoïde contenant du brome, un flacon laveur renfermant de la soude, et ils sont recueillis sur la cuve à eau.

Dans ces conditions, le perchlorure de carbone, C^2Cl^4, et le sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, fournissent une proportion considérable de gaz oléfiant, C^4H^4, et une certaine quantité du gaz des marais, C^2H^4.

Les chlorures de carbone employés dans les expériences ci-dessus avaient été préparés au moyen du chlore et du sulfure de carbone : ces expériences fournissent donc un nouveau moyen pour préparer le gaz oléfiant, le gaz des marais et la naphthaline au moyen des corps simples qui les constituent.

QUATRIÈME PARTIE.

FORMATION DE CARBURES D'HYDROGÈNE PLUS COMPLIQUÉS PAR L'ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACÉTATES ET SUR LES BUTYRATES.

La synthèse des carbures d'hydrogène les plus simples, tels que le gaz des marais, le gaz oléfiant et le propylène, est établie par les expériences exécutées sur les combinaisons binaires du carbone : oxyde, sulfure et chlorures. Pour s'élever à la formation des carbures d'hydrogène plus compliqués que les précédents, on va recourir non plus aux composés binaires du carbone eux-mêmes, mais aux carbures d'hydrogène auxquels ils ont donné naissance. Au moyen de ces carbures d'hydrogène, on peut former des alcools, des acides correspondants. Par exemple avec le gaz oléfiant, préparé au moyen d'éléments minéraux, on peut former l'alcool ordinaire, comme on l'a prouvé dans les parties précédentes : or chacun sait avec quelles facilités, sous l'influence de l'oxygène, l'alcool se change en acide acétique. La synthèse du gaz oléfiant implique donc celle de l'alcool ordinaire et celle de l'acide acétique ; et il est permis de prendre cet acide acétique pour nouveau point de départ de la synthèse des autres composés organiques.

Voici quelles idées ont déterminé le choix de cette nouvelle base d'expérimentation.

L'acide acétique est extrêmement analogue à l'acide formique

Digitized by Google

par ses propriétés physiques et chimiques : seulement il est plus riche en carbone et en hydrogène, moins riche en oxygène ; il doit se prêter plus aisément à la formation des composés hydrocarbonés. On peut donc espérer réaliser cette formation en plaçant l'acide acétique dans les mêmes conditions où l'acide formique a fourni des carbures d'hydrogène, c'est-à-dire en le distillant en présence d'un alcali propre à retenir l'oxygène sous forme d'acide carbonique : le carbone et l'hydrogène excédant devront demeurer combinés. Et par le fait, c'est ainsi que tous les chimistes préparent le gaz des marais, depuis les expériences de M. Persoz et celles de M. Dumas. Comme le gaz des marais, $C^2 H^4$, présente une composition plus simple que l'acide acétique, $C^4 H^4 O^4$, sa formation au moyen des acétates n'est pas une synthèse, mais une analyse. Mais on va établir qu'en même temps que ce gaz, et comme produits secondaires formés dans la même réaction, peuvent prendre naissance des carbures d'hydrogène plus condensés que le gaz des marais et notamment le gaz oléfiant $C^4 H^4$, le propylène $C^6 H^6$, le butylène $C^8 H^8$, l'amylène $C^{10} H^{10}$, etc., carbures caractérisés par une composition commune sous une condensation différente.

Ces phénomènes ont été signalés plus haut dans la distillation du formiate de baryte ; ils ont donné naissance au gaz oléfiant, au propylène et probablement des carbures encore plus compliqués. Ils se manifestent avec plus d'intensité dans la distillation sèche des acétates, plus riches en carbone que les formiates ; ils se retrouvent dans celles des butyrates plus riches encore en carbone, et même dans celles du sucre ; bref, ils paraissent se rencontrer dans toute distillation sèche d'une matière organique opérée en présence d'un excès d'alcali. Leur rôle analytique était déjà connu ; et les expériences contenues dans ce Mémoire démontrent leur caractère synthétique, relativement à la formation des carbures d'hydrogène.

L'intervention des alcalis dans ces formations n'est pas indispensable ; en effet, la chaleur suffit dans certains cas pour réaliser cette même production de carbures d'hydrogène aux dépens des éléments de la substance organique : mais les matières volatiles, telles que l'acide acétique, ou butyrique, exigent en général pour se détruire une température plus haute, et fournissent

Digitized by Google

des produits plus simples quand elles sont isolées, que lorsqu'elles sont unies avec un alcali.

En effet, la présence d'un alcali détermine la décomposition de l'acide acétique à une température à peine supérieure à 400 degrés, et les produits peuvent être soustraits immédiatement à toute action ultérieure de la chaleur, circonstance très-favorable à leur conservation. Tandis que l'acide acétique libre peut traverser un tube chauffé au rouge sombre sans se décomposer; mais la température à laquelle il se détruit est si élevée et doit être prolongée de telle manière, qu'il ne peut guère en résulter que des composés peu variés et très-stables.

Parmi ces derniers composés on rencontre certains carbures d'hydrogène, très-stables et cependant remarquables par la complication de leur formule, telles sont la naphtaline et la benzine, obtenues en décomposant l'acide acétique et l'alcool sous l'influence d'une température rouge.

A mesure que l'on s'élève à la formation de carbures plus compliqués, on acquiert par là même des moyens de synthèse de plus en plus puissants; en effet, on s'éloigne des composés simples et stables de la chimie minérale, dont les conditions d'équilibre sont si étroites et si prépondérantes, et l'on arrive à la formation de ces composés délicats et mobiles qui caractérisent la chimie organique et qu'il est en général très-facile de transformer et de combiner les uns avec les autres. Des carbures d'hydrogène on passe aux composés oxygénés, aux alcools, et ce nouveau pas est décisif, car il permet de disposer des réactions si diverses et si ingénieuses que les chimistes ont successivement imaginées.

Sans entrer dans le détail infini des résultats que ces réactions permettent de pressentir ou de réaliser, on s'est borné à établir que la formation de carbures d'hydrogène plus compliqués que ne l'est l'acide décomposé, observée dans la distillation des formiates et des acétates, se retrouve dans la distillation sèche des butyrates et n'est point un phénomène particulier aux deux premiers genres de sels : mais il paraît s'étendre à tous les composés analogues; c'est donc là un procédé général de synthèse, car chaque carbure fournit un alcool, chaque alcool un acide correspondant. Si donc un acide peut former à son tour des

Digitized by Google

carbures plus compliqués, analogues aux premiers et à ceux des alcools, puis des alcools et des acides correspondants, on voit que cette méthode de synthèse n'a pour ainsi dire aucune limite.

En résumé, cette partie renferme l'exposition des expériences suivantes :

Première section. Distillation sèche des acétates : synthèse du propylène, du butylène et de l'amylène, etc.

Deuxième section. Action de la chaleur rouge sur l'acide acétique et sur l'alcool : synthèse de la naphtaline, de la benzine, etc.

Troisième section. Distillation sèche des butyrates et de quelques autres substances.

I. — *Distillation sèche des acétates.*

On vient d'exposer d'une manière générale les principes en vertu desquels se forment des carbures d'hydrogène analogues au gaz oléfiant dans la distillation des acétates; il reste à développer le récit des expériences qui établissent cette formation.

Ces expériences ont été exécutées sur de l'acétate de soude pur, privé d'eau par la fusion, et dont le poids total, employé dans les diverses expériences, s'élevait à environ 10 kilogrammes. Tantôt on s'est borné à distiller l'acétate de soude isolément; tantôt on l'a mélangé avec son poids de limaille de fer, tantôt avec son poids de chaux sodée, tantôt enfin avec deux fois son poids de la même substance. Ces conditions si diverses n'ont pas paru exercer d'influence bien marquée sur la production des carbures d'hydrogène; bien qu'elles modifient extrêmement la nature et la proportion des autres liquides empyreumatiques.

Pour simplifier les résultats et diminuer la proportion de ces derniers liquides, on a opéré en général sur un mélange de 1 partie d'acétate de soude avec 1 partie de chaux sodée.

On introduit ce mélange dans une cornue de grès vernie; et on chauffe avec précaution; les gaz formés traversent deux flacons refroidis, puis deux éprouvettes ovoïdes contenant du brome, un flacon laveur à lessive de soude, et ils se dégagent sur la cuve à eau. Le gaz recueilli sur la cuve à eau est formé par du gaz des marais sensiblement pur. Dans le brome se sont

Digitized by Google

condensés le gaz oléfiant et les carbures analogues : propylène, butylène, amylène, etc.

On dissout immédiatement l'excès de brome dans une lessive de soude moyennement concentrée, sans éviter le dégagement de chaleur produit au moment de cette réaction. Dans ces conditions, l'alcali détruit non-seulement l'excès de brome, mais aussi divers liquides bromurés, dérivés des liquides pyrogénés de l'acétate de soude : leur destruction est indispensable si l'on veut obtenir à l'état de pureté les bromures d'hydrogène carbonés. Si l'on n'emploie pas tout d'abord un grand excès d'alcali, la décomposition des liquides indiqués ci-dessus est accompagnée par un développement de vapeurs extrêmemement irritantes et capables de provoquer l'inflammation des yeux : en même temps la liqueur surnageante brunit fortement.

Quand la réaction de l'alcali sur le brome est terminée et avant tout refroidissement, on ajoute à la solution alcaline huit à dix fois son volume d'eau, afin d'éviter la précipitation du bromate de soude pulvérulent, et on décante à l'aide d'une pipette les bromures liquides neutres et incolores formés par les hydrocarbures. On réunit les produits de plusieurs opérations et on les distille. On recueille séparément les bromures volatils au-dessous de 140 degrés; les bromures volatils de 140 à 155 degrés; les bromures volatils de 155 à 170 degrés; les bromures volatils de 170 à 200 degrés. A ce moment, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique, et le liquide contenu dans la cornue tubulée commence à noircir; on arrête la distillation. On reprend alors les liquides distillés, et on les redistille séparément. Après trois séries de distillations systématiques, on parvient à obtenir :

1° Un liquide volatil vers 145 degrés, lequel est du bromure de propylène : c'est le produit principal.

2° Un produit volatil vers 160 degrés et un peu plus haut, lequel est du bromure de butylène.

3° Un liquide volatil entre 175 et 180 degrés, lequel est du bromure d'amylène : ce corps est très-peu abondant, à chaque distillation il dégage un peu d'acide bromhydrique.

4° Quelques gouttes volatiles au-dessous de 140 degrés, les-

Digitized by Google

quelles sont un mélange de bromure de propylène et de bromure de gaz oléfiant.

5° Dans la cornue où s'opère la première distillation, restent divers liquides bromurés qu'on ne peut volatiliser à 200 degrés sans les décomposer : ces liquides paraissent renfermer des bromures correspondants à des hydrogènes carbonés plus condensés que l'amylène.

On a régénéré séparément les carbures d'hydrogène contenus dans les divers bromures purifiés, en les chauffant à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, et on les a soumis à l'analyse.

Voici le détail des résultats qui établissent la formation des carbures d'hydrogène signalés ci-dessus.

Gaz oléfiant, $C^4 H^4$.

L'existence du gaz oléfiant a été établie par les preuves suivantes :

1° Formation d'un bromure volatil au-dessous de 140 degrés et régénération du gaz oléfiant contenu dans ce bromure. Dans ces conditions, le gaz oléfiant est mélangé de propylène; mais son existence et sa composition peuvent être démontrées par les procédés analytiques développés plus haut; l'action de l'acide sulfurique sur le gaz oléfiant qu'il absorbe d'une manière graduelle et continue avec le concours d'une agitation prolongée pendant 3000 secousses, est tout à fait caractéristique.

2° Formation d'un iodure décomposable par la potasse à 100 degrés avec régénération de gaz oléfiant dont la nature a été établie par l'analyse.

La proportion du gaz oléfiant formé dans la distillation des acétates est extrêmement faible.

Propylène, $C^6 H^6$.

L'existence du propylène repose sur les preuves suivantes :

1. On a obtenu un bromure neutre, liquide et volatil vers 140 degrés. Ce bromure renferme :

Digitized by Google

C.	17,2
H.	2,9
Br	79,4
	99,5

La formule

$C^6 H^6 Br^2$

exige

C.	17,8
H.	3,0
Br.	79,2
	100,0

2. Ce bromure, décomposé à 275 degrés par le cuivre, l'eau et l'iodure de potassium, a régénéré des gaz dont voici l'analyse :

Propylène	33
Hydrure de propyle.	21
Hydrogène	41
Azote.	5
	100

Autre échantillon :

Propylène	45,0
Hydrure de propyle.	20.5
Hydrogène	25,5
Azote.	9.0
	100,0

3. D'après l'étude des bromures corrospondants aux gaz carbonés, on est conduit à regarder le propylène comme beaucoup plus abondant que tous les autres carbures analogues. Cette opinion est confirmée par l'analyse directe des gaz pyrogénés réunis sans leur avoir fait subir l'action du brome.

4. En raison de la composition des carbures absorbables par le brome, on a cru pouvoir employer le gaz des acétates à la régénération de l'alcool propylique et de ses éthers, c'est-à-dire

Digitized by Google

de composés propres à fournir une nouvelle vérification tout à fait caractéristique.

A cet effet, 20 litres du gaz des acétates recueilli sur l'eau ont été agités d'abord avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, de façon à les priver de vapeurs empyreumatiques; puis on a agité le gaz, litre par litre, pendant quelques minutes avec de l'acide sulfurique concentré. Cet acide, après l'opération, présente l'odeur spéciale qui caractérise son action sur le propylène; étendu d'eau avec précaution, saturé de carbonate de chaux, puis évaporé, il a fourni un sel calcaire très-hygrométrique jouissant des propriétés du propylsulfate de chaux. Ce sel a été mélangé avec du benzoate de potasse et distillé au bain d'huile; il a fourni, entre 220 et 240 degrés seulement, un éther benzoïque dont l'odeur, le degré de volatilité et les propriétés se confondent avec celles de l'éther propylbenzoïque.

Butylène, $C^8 H^8$.

Le bromure de butylène, formé au moyen des gaz de la distillation des acétates, est volatil vers 160 degrés.

Décomposé à 275 degrés par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium, il régénère un gaz formé de :

Butylène, $C^8 H^8$	44
Hydrure de butyle, $C^8 H^{10}$. . .	12
Hydrogène.	38
Azote.	6
	100

Amylène, $C^{10}H^{10}$.

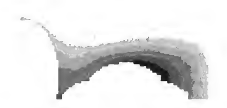
Le bromure d'amylène, formé au moyen des gaz de la distillation des acétates, bout entre 175 et 180 degrés, non sans donner quelques signes de décomposition. Il est peu abondant.

Ce corps a donné à l'analyse

$$Br = 70,2.$$

La formule

$$C^{10} H^{10} Br^2$$



Digitized by Google

exige

$$Br = 69,6.$$

On a régénéré l'amylène, en chauffant ce bromure à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium. On a ainsi obtenu un liquide très-volatil dont l'odeur et les propriétés s'accordent avec celles de l'amylène. Comme ce liquide était trop peu abondant pour être isolé et analysé par les méthodes ordinaires, on a préféré l'analyser sous forme gazeuze, conformément à un artifice employé par Gay-Lussac et par Faraday dans les cas analogues. Les nombres obtenus se sont accordés avec la composition de l'amylène, $C^{10}H^{10}$.

Il est probable qu'il se forme, dans la distillation des acétates, des carbures d'hydrogènes analogues à l'amylène et plus condensés encore ; car le mélange brut des bromures renferme une proportion sensible de produits moins volatils que le bromure d'amylène ; mais ces produits ne peuvent être distillés à feu nu sans s'altérer, et leur proportion était trop faible pour permettre d'en poursuivre l'étude.

II. *Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique. Synthèse de la benzine et de la naphtaline.*

La synthèse de la naphtaline peut être obtenue par les procédés développés dans les parties précédentes. En effet, cette substance a été formée au moyen des éléments du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré; on l'a produite au moyen de l'un des chlorures de carbone. La synthèse de la naphtaline entraîne d'ailleurs comme conséquence la synthèse de tous ses dérivés et notamment celle de la benzine et celle de l'acide phénique.

On croit utile de rappeler ici quelques expériences propres à établir par une autre voie la synthèse des mêmes composés : naphtaline, benzine, acide phénique. Ces expériences sont de nature à jeter un jour nouveau sur la décomposition des matières organiques par la chaleur et sur le caractère de généralité que présentent les produits de cette décomposition. Elles complètent à cet égard les résultats obtenus dans la distillation sèche des formiates et des acétates.

En effet, dans des expériences qui remontent à huit années

Digitized by Google

(*Annales de Ch. et de Phys.*, 3e série, tome XXXIII, page 295), on a établi que l'alcool et l'acide acétique, soumis à l'influence d'une température rouge, fournissent une certaine proportion de benzine, $C^{12} H^6$, de naphtaline, $C^{20} H^8$, et d'acide phénique, $C^{12} H^6 O^2$. Or l'acide acétique peut être formé au moyen de l'alcool, l'alcool au moyen du gaz oléfiant, et ce dernier au moyen des corps simples qui le constituent : il en est donc de même de la benzine, de la naphtaline et de l'acide phénique.

La formation de la benzine et celle de l'acide phénique aux dépens de l'alcool et de l'acide acétique soumis à une température rouge, peuvent encore être établies par d'autres expériences.

Ainsi le bromoforme, qui résulte de l'action du brome sur l'alcool et sur l'acétone, dérivé de l'acide acétique, peut donner naissance à la benzine : il suffit de diriger la vapeur du bromoforme sur du fer métallique chauffé au rouge sombre pour produire cette transformation. Mais la proportion de benzine ainsi formée est peu considérable.

L'acide phénique ou un corps analogue se forme en petite quantité quand on chauffe au rouge de l'alcool absolu dans un tube scellé qui en contient un cinquième de son volume : cette décomposition exige une température voisine de celle du ramollissement du verre et l'emploi de tubes très-résistants et très-peu fusibles. Elle donne naissance à un volume de gaz très-considérable, ce qui rend dangereuse l'ouverture des tubes; il ne se forme aucune trace de charbon.

On peut également constater la présence d'une faible proportion d'acide phénique dans les liquides obtenus par la distillation de l'acétate de soude : il suffit d'ajouter à ces liquides leur volume d'eau, de décanter l'huile qui surnage, de l'agiter avec une solution alcaline concentrée, d'enlever ensuite avec une pipette cette solution alcaline et de la sursaturer par l'acide chlorhydrique. Si le volume des liquides employés a été convenablement ménagé, il se sépare finalement quelques gouttelettes qui possèdent les propriétés physiques et chimiques de l'acide phénique.

La formation de la benzine et de la naphtaline dans ces conditions paraît due aux circonstances suivantes : sous l'influence d'une température croissante, le carbone et l'hydrogène tendent

Digitized by Google

à se désunir, et leur dissociation graduelle donne naissance à des composés de plus en plus stables et dans lesquels le carbone domine de plus en plus. En même temps la molécule se complique et prend un équivalent.

C'est ainsi que le carbure le plus facile à obtenir est le plus hydrogéné et possède l'équivalent le plus léger, c'est l'hydrogène protocarboné, $C^2 H^4$. Si l'on essaye d'obtenir un carbure moins riche en hydrogène, l'hydrogène bicarboné, on obtient des gaz renfermant, sous le même volume, 2, 3, 4, etc., fois autant de carbone que le précédent : gaz oléfiant, $C^4 H^4$; propylène, $C^6 H^6$, etc. Veut-on pousser loin la déshydrogénation et obtenir, sous l'influence d'une température plus élevée, un hydrogène quadricarboné, $(C^2 H)$, on arrive à la benzine, $C^{12} H^6$, c'est-à-dire à un liquide dont la vapeur renferme, sous le même volume, 3 fois autant de carbone que le gaz oléfiant, 6 fois autant que le gaz des marais, enfin sous l'influence d'une déshydrogénation plus profonde, on obtient un carbure dont la vapeur renferme 5 fois autant de carbonne que le gaz oléfiant, 10 fois autant que le gaz des marais, la naphtaline, $C^{20}H^8$. Et ce n'est point le dernier terme de ces complications.

On peut encore les envisager a un autre point de vue en les rapprochant des phénomènes décrits dans ce mémoire. En effet, on a vu que la formation du gaz oléfiant, $C^4 H^4$, dans la distillation des acétates, est simultanée avec la formation du propylène $C^6 H^6$, du butylène, $C^8 H^8$, et des carbures du même ordre. Or, dans la plupart des produits pyrogénés, dans le goudron de houille par exemple, la benzine $C^{12} H^6$, est accompagnée par toute une série de carbures d'hydrogène : le benzoène, $C^{14}H^8$ le xylène, $C^{16} H^{10}$, le cumène, $C^{18} H^{12}$, etc., lesquels présentent entre eux et vis-à-vis de la benzine les mêmes différences ($n\, C^2 H^2$) que celles qui existent entre le gaz oléfiant et les carbures correspondants.

Tout porte à penser que la formation de la benzine, soit aux dépens de l'alcool et de l'acide acétique, soit aux dépens de la houille et des corps analogues, est due aux mêmes causes générales et accompagnée par les mêmes produits. Mais cette hypothèse exige des vérifications nouvelles ; elle élargirait le champ

Digitized by Google

de la synthèse. En effet, l'acide phénique, la naphtaline, la benzine et les carbures analogues présentent vis-à-vis de l'acide benzoique et des essences oxygénées, les mêmes relations générales qui relient le gaz des marais et le gaz oléfiant à l'acide acétique et aux alcools : car la naphtaline, la benzine, l'acide phénique, etc., sont les produits ultimes de la décomposition de l'acide benzoïque et des essences oxygénées, et sans doute c'est par le moyen de ces produits ultimes de l'analyse que la snythèse de cet ordre de composés pourra être réalisée.

Quoi qu'il en soit, les expériences précédentes établissent la transformation de l'alcool et de l'acide acétique en benzine et en naphtaline, et par conséquent la synthèse totale de ces deux carbures d'hydrogène.

III.—*Distillation des butyrates et de diverses autres substances en présence des alcalis.*

La formation du gaz des marais, du gaz oléfiant, du propylène, etc., dans la distillation sèche du formiate de baryte et de l'acétate de soude, n'est pas un phénomène spécial aux formiates et aux acétates. Un grand nombre d'autres matières organiques distillées en présence des alcalis donnent naissance aux mêmes résultats : l'alcali détermine une production de l'acide carbonique, et l'oxygène du composé se sépare sous cette forme, tandis que le carbone et l'hydrogène naissants demeurent combinés, et forment des carbures d'hydrogène.

Parmi ces carbures, les uns sont plus simples que la substance décomposée, comme on le sait depuis longtemps, et leur formation s'exprime par des phénomènes analytiques.

Les autres, au contraire, sont plus compliqués que la matière primitive, et peuvent non-seulement la régénérer, mais encore produire des substances d'un ordre plus élevé : leur formation est due à un phénomène de synthèse; elle résulte des expériences développées dans ce Mémoire.

Pour démontrer cette formation des carbures d'une manière plus complète, on l'a étudiée dans la distillation des butyrates, dans celle du sucre et dans celle de l'acide oléique. Celles-ci sont essentiellement analytiques, la dernière fournit le meilleur procédé connu pour préparer les bromures du propylène et des

Digitized by Google

carbures analogues. La première, au contraire, analogue aux deux autres quant à son résultat final, présente un caractère plus général ; car elle donne naissance non-seulement à des carbures renfermant moins de carbone dans leur formule que l'acide butyrique, tel que le gaz oléfiant, C^4H^4, et le propylène, C^6H^6, mais aussi à des carbures qui renferment une quantité de carbone égale ou même supérieure à celle de l'acide butyrique, tels que le butylène, C^8H^8, et l'amylène, $C^{10}H^{10}$. Or l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, peut être formé soit par l'oxydation de l'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, dérivé lui-même du butylène, C^8H^8, soit par la transformation de l'éther cyanhydrique de l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$, formé lui-même avec le propylène, C^6H^6. De plus, le butylène, C^8H^8, et le propylène, C^6H^6, se produisent dans la distillation des acétates, et l'acide acétique peut être formé au moyen de l'alcool qui dérive du gaz oléfiant; on est donc conduit à admettre que l'acide butyrique, et par conséquent les carbures pyrogénés qu'il forme, peuvent être engendrés par synthèse totale au moyen des corps simples qui le constituent.

Or, ces carbures peuvent former à leur tour des alcools et des acides plus compliqués que l'acide butyrique.

On voit ici comment la synthèse, partant des corps simples, s'élève par degrés successifs à la formation de combinaisons organiques d'un ordre toujours plus compliqué.

Résumé.

Jusqu'ici les carbures d'hydrogène ont toujours été formés par la destruction de combinaisons organiques préexistantes. Par le fait de cette destruction, opérée en général sous l'influence de la chaleur, les éléments de la combinaison se partagent en deux portions inégales ; une portion de son carbone et de son hydrogène se brûlent complétement aux dépens de son oxygène, tandis que l'autre portion des éléments se séparent sous forme de principes plus combustibles que ne l'était la matière primive. Ces principes sont généralement plus simples, non-seulement dans la composition, mais encore dans le nombre d'équivalents de carbone que la formule renferme. Mais ce pro-

Digitized by Google

cédé est purement analytique; il ne permet pas de franchir le premier pas de la synthèse et de former de toutes pièces des carbures d'hydrogène, car il présuppose l'existence des combinaisons du carbone avec l'hydrogène; or c'est là précisément ce qu'il s'agit de réaliser.

C'est ce qu'il est facile d'établir, en rappelant par quels procédés les chimistes préparent aujourd'hui les carbures d'hydrogènes.

Ainsi le gaz des marais, C^2H^4, a été d'abord extrait des produits de la décomposition spontanée des débris végétaux, puis formé en décomposant par la chaleur les substances organiques et plus particulièrement les acétates.

Le gaz oléfiant, C^4H^4, formé par la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques, se prépare en général avec l'alcool ordinaire, produit de la fermentation du sucre.

Quant au propylène, C^6H^6, au butylène, C^8H^8, à l'amylène, $C^{10}H^{10}$, et aux carbures analogues, ils se préparent soit au moyen des alcools correspondants, soit par la distillation sèche d'un grand nombre de sels, tous plus compliqués que les carbures résultants. Tous ces carbures se rattachent à une même série, qui part du gaz oléfiant : tous renferment le carbone et l'hydrogène unis à des équivalents égaux, mais de plus en plus condensés.

La naphtaline, $C^{20}H^8$, et la benzine, $C^{12}H^6$, n'appartiennent pas à cette série; mais, de même que les carbures précédents, on les prépare seulement avec des composés organiques.

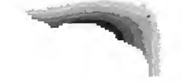
On voit que dans tous les cas la formation des carbures d'hydrogène résulte jusqu'ici d'un phénomène d'analyse, d'un partage en vertu duquel les éléments d'une substance organique complexe se groupent en composés plus simples.

Les recherches qui viennent d'être développées procèdent d'une manière tout opposée et réalisent la synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools.

En effet, on vient d'exposer comment :

Le gaz des marais, C^2H^4, peut être formé dans la distillation du formiate de baryte, lequel a été produit avec de l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte.

On peut également produire le gaz des marais au moyen du sulfure de carbone.



Digitized by Google

Le gaz oléfiant, C^4H^4, a été formé dans la distillation du formiate de baryte, produit lui-même avec de l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte.

On a également obtenu le gaz oléfiant au moyen du sulfure de carbone.

Le propylène, C^6H^6, a été formé dans la distillation du formiate de baryte, produit lui-même avec de l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte.

Le butylène, C^8H^8, et l'amylène, $C^{10}H^{10}$, ont été formés dans la distillation de l'acétate de soude, lequel dérive de l'alcool que l'on peut former au moyen du gaz oléfiant préparé par les procédés qui précèdent.

La naphtaline, $C^{20}H^8$, a été formée au moyen du sulfure de carbone, au moyen de l'alcool et au moyen de l'acide acétique.

La benzine, $C^{12}H^6$, a été formée au moyen de l'alcool et au moyen de l'acide acétique, lesquels peuvent être produits avec le gaz oléfiant.

Le point de départ de la synthèse des composés organiques est donc assuré, et il ne reste plus qu'à remonter des carbures d'hydrogène aux composés oxygénés, c'est-à-dire à renverser les conditions ordinaires de la production de ces mêmes carbures.

C'est ce que j'ai réalisé en transformant les carbures d'hydrogène dans les alcools correspondants.

Jusqu'ici les divers alcools avaient été produits par des voies diverses, au moyen des composés plus compliqués qu'ils ne l'étaient eux-mêmes et sans être rattachés à ces composés par quelque relation générale et régulière.

Ainsi l'alcool méthylique ou esprit de bois, $C^2H^4O^2$, avait été rencontré parmi les nombreux produits de la distillation du bois, c'est-à-dire d'un ensemble de substances végétales organisées.

L'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, est un produit normal et régulier de la fermentation du sucre; sa seule origine était donc tirée d'un principe immédiat extrait du règne végétal et que l'on ne sait pas former.

Les alcools amyliques, $C^{10}H^{12}O^2$, butylique, $C^8H^{10}O^2$, propylique, $C^6H^8O^2$, étaient les produits accessoires, sinon accidentels, de la fermentation.

Digitized by Google

L'alcool caprylique, $C^{16}H^{18}O^2$, se formait dans la distillation de l'huile de ricin en présence des alcalis.

Les alcools éthalique, $C^{32}H^{34}O^2$, cérylique et mélissique avaient été formés au moyen du blanc de baleine et de certaines cires, lesquels résultent de la combinaison des acides gras avec ces alcools.

A ces procédés si divers et tous analytiques, j'ai substitué un ensemble de méthodes directes et régulières qui permettent de former les alcools au moyen des carbures d'hydrogène.

Ainsi j'ai formé l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, avec le gaz des marais, C^2H^4, en remplaçant un équivalent d'hydrogène par du chlore, C^6H^3Cl, et décomposant par la potasse l'éther méthylchlorhydrique formé.

Les alcools ordinaire, $C^4H^6O^2$, et propylique, $C^6H^8O^2$, ont été formés en combinant le gaz oléfiant, C^4H^4, et le propylène, C^6H^6, avec l'acide sulfurique, puis en décomposant par l'eau cette combinaison : les éléments de l'eau demeurent unis au carbure d'hydrogène.

Enfin les alcools propylique, $C^6H^8O^2$, amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, caprylique, $C^{16}H^{18}O^2$, éthalique, $C^{32}H^{34}O^2$, et probablement tous les autres, peuvent être obtenus au moyen de leurs éthers chlorhydrique, iodhydrique ou bromhydrique, C^6H^7Br, $C^{10}H^{11}Br$, $C^{16}H^{17}Br$, $C^{32}H^{33}Br$, lesquels résultent de l'union directe de l'hydracide avec les carbures d'hydrogène correspondants, le propylène, C^6H^9, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, le caprylène, $C^{10}H^{10}$, l'éthalène, $C^{32}H^{32}$, etc.

On peut donc réaliser la synthèse totale de tous les alcools dont les carbures d'hydrogène ont été produits au moyen des corps simples correspondants, c'est-à-dire des alcools méthylique, vinique, propylique, butylique, amylique, etc. Or ces alcools sont devenus, grâce aux travaux des chimistes modernes, le point de départ de la plupart des autres composés organiques.

Réaliser la synthèse totale des carbures d'hydrogène et des alcools, c'est donc réaliser la synthèse d'un nombre presque infini de combinaisons organiques, tant naturelles qu'artificielles, au moyen des corps simples qui les constituent.

Digitized by Google

Valérianate d'atropine cristallisé;

Par M. H. Callmann.

On vend dans le commerce, depuis plusieurs années, une poudre qu'on appelle valérianate d'atropine ; c'est aujourd'hui la seule forme sous laquelle ce sel soit délivré aux pharmaciens et, par conséquent, administré en médecine.

Le produit est amorphe, pulvérulent, jaunâtre, adhérent aux doigts comme de la gomme légèrement humectée, incomplétement soluble dans l'eau. Lorsqu'on traite cette poudre par l'eau, une partie reste au fond du vase, l'autre se dissout et communique au liquide une légère couleur jaune. La partie insoluble est de l'atropine libre. La dissolution, dont la réaction est d'ailleurs alcaline, contient un valérianate d'atropine ; du moins elle donne les réactions caractéristiques de l'acide valérianique et de l'atropine. Nous devons cependant faire observer que les réactions de l'atropine fournies par cette liqueur sont moins nettes que celles qu'on obtient avec les autres sels de cette base ; cette circonstance semble indiquer que, dans la trituration qui a servi à préparer la poudre, l'atropine a éprouvé une certaine altération. Tout porte à penser que cette poudre est un mélange en proportion variable d'atropine libre et de valérianate d'atropine.

Des essais multipliés nous permettent d'affirmer que la quantité d'atropine qui entre dans la composition de cette poudre peut varier de 60 à 90 p. 100. Si nous ajoutons à cela qu'il n'y a réellement de soluble dans l'eau que l'atropine combiné avec l'acide valérianique, on comprendra facilement que la poudre vendue dans le commerce sous le nom de valérianate d'atropine constitue un produit très-mal défini, et, par conséquent, un médicament infidèle et dangereux.

Il n'est pas possible non plus de considérer comme un produit défini le médicament préparé par Miette d'après le procédé de Michéa, et vendu sous le nom de valérianate d'atropine. Il résulte, en effet, de la description donnée par Miette lui-même, que ce sirop, étendu d'eau, ne donne qu'un précipité très-peu abondant par la teinture de noix de galle, et ne précipite ni par

Digitized by Google

le chlorure d'or, ni par la teinture d'iode. Ces derniers faits négatifs prouvent que le sirop de Miette ne contient qu'une très-faible quantité d'atropine ou que cette base a été altérée par la préparation; dans tous les cas, ce produit doit être regardé comme un médicament infidèle.

Attaché depuis un an à la fabrique de produits chimiques de M. Dorvault, nous avons essayé, de notre côté, de préparer le valérianate d'atropine. Nous avons été assez heureux pour l'obtenir bien défini, et sous forme cristalline.

Ce sel se présente en croûtes légères et parfaitement blanches; les cristaux sont bien formés et semblent appartenir au système rhomboïdal. Nous devons à la bienveillance de M. le professeur Wurtz d'avoir pu en faire l'analyse élémentaire dans son laboratoire. Nous donnons ici le résultat de deux analyses de ce sel desséché à la température ordinaire dans le vide.

	Trouvé.		Calculé.
	I	II	
C.	66.40	66,20	66,00
H.	8,90	8,81	8,50
O, Az	24,70	24,99	25,50
	100,00	100,00	100,00

D'après les formules connues de l'atropine et de l'acide valérianique, ces analyses me permettent d'établir la formule suivante pour le valérianate d'atropine cristallisé :

$$C^{10}H^9O^3, C^{34}H^{23}AzO^6 + 2HO.$$

La détermination de l'eau par voie directe ne nous a pas donné de bons résultats.

Il résulte de cette formule que ce sel cristallisé contient 72,25 p. 100 d'atropine.

Le sel que nous avons obtenu est donc un valérianate d'atropine bien défini. Si l'on tient compte de cette circonstance qu'il est très-soluble dans l'eau et que l'atropine ne l'est pas, on demeurera convaincu que, comme médicament, ce sel doit être préféré à tous les mélanges employés aujourd'hui.

Digitized by Google

Lorsque le sel est récemment préparé, les cristaux sont incolores, transparents et réfractent fortement la lumière. Ils ne tardent pas à perdre leur transparence, mais, quand on les garde dans un flacon bien bouché à la température ordinaire au-dessous de 20 degrés, ils conservent leur forme et ne prennent pas de coloration particulière, même à la lumière diffuse. Au-dessus de 20 degrés, ils se ramollissent; vers 42 degrés, ils fondent en se transformant en un sirop incolore qui a perdu la propriété de cristalliser et de se solidifier, mais qui cependant donne toutes les réactions du valérianate d'atropine. Ceci indique que, même à 40 degrés, ce sel n'a éprouvé qu'une simple modification physique et que sa composition chimique est restée la même. A la température de 100 degrés, ce sel ne perd qu'imparfaitement son eau de cristallisation; à 120 degrés, il laisse dégager des vapeurs d'acide valérianique monohydraté. Quand on chauffe ce sel dans un tube à une température plus élevée, les vapeurs blanches perdent leur réaction acide, deviennent alcalines et donnent, par voie de condensation, une liqueur jaunâtre qui, par son odeur, rappelle un alcaloïde volatil.

A l'air libre, l'acide carbonique déplace une certaine quantité d'acide valérianique reconnaissable à son odeur. Quand l'humidité est très-grande, les cristaux se transforment en un sirop qui se colore bientôt en jaune clair sous la double influence de l'air et de la lumière. En triturant dans l'obscurité deux grammes de valérianate d'atropine cristallisé, je n'ai pu constater aucun développement de lumière.

Le valérianate d'atropine cristallisé est extrêmement soluble dans l'eau; cette solution a une réaction faiblement alcaline. Il est presque aussi soluble dans l'alcool. L'éther le dissout moins facilement et cette solution est neutre. La dissolution de ce sel dans une très-faible proportion d'eau ou d'alcool a la consistance d'un sirop concentré.

Avec une dissolution d'une partie de valérianate d'atropine cristallisé dans 25 parties d'eau, nous avons obtenu les réactions suivantes :

1° Avec la potasse caustique et avec l'ammoniaque, le précipité est blanc pulvérulent.

2° La teinture de noix de galle donne un précipité blanc et

Digitized by Google

abondant, qui adhère fortement aux parois du verre, et possède tous les caractères d'un tannate d'atropine.

3° Avec la teinture d'iode, le précipité prend la couleur du kermès.

4° Le chlorure d'or donne un précipité cristallin, de couleur jaune. Même quand on opère dans l'obscurité, les parois du verre se recouvrent en même temps d'une couche mince et adhérente d'or, produit de l'action réductrice de l'acide valérianique.

5° Le chlorure de platine donne un précipité pulvérulent, de couleur isabelle qui, à la température ordinaire, a la propriété d'adhérer aux doigts.

6° Une solution d'acide chromique donne un précipité jaunâtre, résineux, soluble dans l'alcool.

7° Avec une solution de bichromate de potasse dans l'acide sulfurique étendu, on n'obtient pas de précipité, mais la liqueur se colore en vert.

8° Avec l'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau, et très-soluble dans l'acide azotique.

9° Avec des acides étendus d'eau, le liquide dégage l'odeur de l'acide valérianique libre.

10° Avec le ferrocyanure de potassium, le cyanure rouge de potassium et de fer, le sulfocyanure de potassium et le chlorure de baryum, on n'obtient aucune réaction.

11° Le valérianate d'atropine cristallisé solide développe des produits ammoniacaux à chaud par la potasse caustique. A froid, l'acide azotique le colore en jaune. L'acide sulfurique le colore en rouge, mais cette réaction est lente. Le chlore le colore en jaune, mais sa réaction paraît faible.

Préparation du valérianate d'atropine cristallisé.

Pour préparer le valérianate d'atropine cristallisé, on commence par refroidir séparément à la température de zéro l'acide valérianique étendu de son poids d'éther rectifié et l'atropine. Puis on opère rapidement le mélange dans un mortier refroidi de même à la température de zéro, et on agite vivement avec une baguette en verre. Si le mélange contient un nombre égal d'équivalents d'acide et d'alcaloïde, l'atropine est tout en-

Digitized by Google

tière dissoute, et on obtient un liquide incolore, de consistance sirupeuse. On ajoute alors une quantité d'éther égale à environ six fois le poids de l'atropine employée, on verse le tout dans un tube de verre qu'on bouche avec soin, et on maintient ce mélange à la température de 10 degrés au-dessous de zéro. Au bout d'un quart d'heure, les cristaux de valérianate d'atropine commencent à se former, et la cristallisation met environ deux heures à se faire complétement. Il ne reste plus, pour avoir ce sel bien pur, qu'à décanter et à laver les cristaux avec un peu d'éther absolu. L'éther provenant de la décantation et du lavage retient toujours une faible proportion de valérianate d'atropine.

Recherches chimiques sur l'arragonite de Gerfalco, en Toscane;

Par M. S. de Luca.

On rencontre, près de Gerfalco en Toscane, une montagne presque entièrement formée de calcaire liassique, dans laquelle on trouve des grottes dont les parois sont tapissées de cristaux de fluorite associés à de très-beaux échantillons prismatiques allongés, à disposition fibro-rayonnée et doués d'une couleur verte comparable à celle que présente l'eau de la mer.

Cette matière a été indiquée et décrite pour la première fois par G. Santi, dans un ouvrage publié à Pise en 1806 : il la considérait comme étant du carbonate de chaux très-pur contenant seulement quelques traces de carbonate de fer et de manganèse; mais, dans ces derniers temps, on lui a donné le nom d'arragonite fluorifère, parce qu'on la croyait constituée de carbonate de chaux uni à du fluorure de calcium, tandis que, d'après mes propres expériences, faites sur les échantillons que M. le professeur Meneghini a eu l'obligeance de me fournir, sa véritable composition correspond à celle d'un carbonate calcaire dont une partie de la chaux est remplacée par une quantité équivalente de strontiane. On y trouve en outre de petites quantités d'oxyde de cuivre et de fer, de l'eau et quelquefois des traces de fluor.

Digitized by Google

Ses caractères principaux sont les suivants : sa structure est fibro-rayonnée ; par la calcination elle perd sa couleur vert-clair et se désagrége complétement à la manière de l'arragonite ; mise en suspension dans l'eau, la matière se dissout en totalité par un courant d'acide carbonique en excès ; les acides nitrique et chlorhydrique la dissolvent complétement et avec effervescence ; l'acide sulfurique l'attaque plus lentement en formant un composé soluble dans une grande quantité d'eau : cette solution aqueuse précipite par l'alcool et par l'oxalate d'ammoniaque.

Les dissolutions acides du minéral ont une teinte verdâtre et bleuissent par l'ammoniaque : on y constate le cuivre par voie électro-chimique ; les dissolutions nitrique et chlorhydrique, réduites à siccité, communiquent à la flamme de l'alcool la teinte rouge caractéristique de la strontiane, dont on a vérifié la présence par l'insolubilité de son nitrate dans l'alcool absolu et par les autres caractères appartenant à cette base. On a constaté le fer par le prussiate de potasse, le sulfocyanure de potassium, le sulfhydrate d'ammoniaque et par le courant électrique.

L'aspect de ce minéral n'est pas toujours uniforme : ordinairement les parties extrêmes sont plus blanches, sans reflet, et d'une densité = 2,753 à la température de 19°,5, ce qui correspondrait à celle du calcaire rhomboédrique. La densité de la partie centrale, douée d'une couleur uniforme, a été trouvée égale à 2,884 à la température de 20° et correspond à celle de l'arragonite. Ces différences peuvent être attribuées à un changement moléculaire de l'arragonite sous l'influence des agents extérieurs.

Il ne m'a pas été possible de déterminer l'acide carbonique et l'eau par les moyens ordinaires, qui consistent à doser d'abord la perte totale en chauffant une quantité connue de matière au rouge blanc ; puis de refaire le carbonate en y ajoutant du carbonate d'ammoniaque, et rechauffer au rouge sombre ; enfin, soustraire le poids du carbonate ainsi reconstitué du poids primitif de la matière pour avoir le poids de l'eau : la différence entre ce dernier et le poids représentant la perte totale de la matière chauffée au rouge, donne le poids de l'acide carbonique.

Digitized by Google

Pratiquement, ce n'est pas toujours ainsi que les choses se passent : il arrive que la matière s'agglomère par la calcination, et, dans cet état, les parties centrales ne reçoivent plus l'action du carbonate d'ammoniaque.

Pour le cas spécial qui nous occupe, j'ai trouvé dans sept expériences une moyenne qui varie entre 43 et 44 p. 100 en eau et en acide carbonique, par la calcination de la matière au rouge blanc; mais la perte après la reconstitution du carbonate par le carbonate d'ammoniaque variait entre 19,2 et 8,3 p. 100. On n'obtient pas plus exactement le poids de l'eau en chauffant la matière au rouge sombre, et, en effet, les résultats de six expériences m'ont donné des écarts qui varient entre 1,3 et 6,4 p. 100.

Le procédé auquel je me suis arrêté de préférence, pour le dosage de l'eau est analogue à celui employé dans les analyses organiques : la matière est chauffée dans un tube de verre peu fusible, et l'eau est condensée dans un tube à ponce sulfurique. La moyenne de quatre analyses correspond à 1,36 p. 100.

Pour déterminer l'acide carbonique, j'ai employé un procédé qui se base à la fois sur la perte que ce minéral éprouve par l'action de l'acide sulfurique et par l'absorption directe de l'acide carbonique dégagé par une solution potassique. La moyenne de six analyses a été de 41,5 p. 100. Cette proportion a été encore confirmée par un procédé volumétrique fondé sur la diminution de titre de l'acide sulfurique normal, employé après avoir réagi sur une quantité connue de matière.

Pour déterminer la chaux et la strontiane, on a séparé ces deux bases, à l'état de nitrates, par l'alcool absolu qui ne dissout que le nitrate de chaux. On dose ensuite la chaux et la strontiane séparément à l'état de sulfates. La moyenne de quatre déterminations a donné pour la chaux 50,08 et pour la strontiane 4,69 p. 100.

Cette moyenne a été vérifiée par un procédé indirect, en transformant les deux bases en chlorure double, du poids duquel, ainsi que de celui du chlore total, donné par le chlorure d'argent, on déduit le poids de la strontiane et de la chaux.

Le cuivre a été dosé à l'état métallique, à l'état d'oxyde et de sulfate : les nombres obtenus sont assez concordants entre eux

Digitized by Google

et correspondent à 0,95 d'oxyde de cuivre pour 100 de minéral. M. Bouquet a indiqué la présence du cuivre dans différents dépôts boueux de deux sources d'eau à Vichy : ces dépôts contiennent de la chaux, de la strontiane, de la magnésie, du fer, du cuivre, et correspondent par leur composition aux arragonites, quoiqu'ils n'aient pas l'homogénéité de structure de ces dernières.

Le dosage du fer a été fait en précipitant la dissolution nitrique du minéral par le sulfhydrate d'ammoniaque, et séparant ensuite le fer par une digestion dans l'acide chlorhydrique qui ne touche pas sensiblement au sulfure de cuivre; le fer est amené au maximum par l'acide nitrique, et puis précipité à l'état de sesquioxyde par l'ammoniaque. La quantité de sesquioxyde obtenue n'est pas constante, mais en moyenne on peut la fixer à à 0,816 p. 100.

On a recherché, avec beaucoup de soin, le fluor dans le précipité qu'on obtient en ajoutant de l'ammoniaque en excès dans les solutions acides du minéral; mais on n'y a trouvé que des traces de ce métalloïde, et encore ces traces on ne les a pas constatées dans tous les échantillons examinés.

En résumé, la composition de l'arragonite de Gerfalco, que je nommerai *mossottite* en honneur de M. Mossotti, professeur à l'université de Pise, est la suivante :

Eau	1,36
Chaux	50,08
Strontiane	4,69
Acide carbonique	41,43
Oxyde de cuivre	0,95
Sesquioxyde de fer	0,82
Fluor (traces.)	
	99,33

Je dirai, en terminant, que ce travail a été exécuté dans le laboratoire de l'université de Pise, et, que M. Ubaldini jeune, chimiste plein de zèle et d'habileté, m'a aidé dans ces longues et minutieuses recherches.

Digitized by Google

Recherches chimiques sur le Cyclamen. — Mannite du Cyclamen, nouvelles propriétés de la Cyclamine, Hygrocrocis cyclaminæ;

Par M. S. de Luca.

(Mémoire presenté à l'Académie des sciences aux séances des 16 et 23 août 1858.)

« Ce travail, qui fait suite à celui que j'ai présenté dans la séance du 6 avril 1857, comprend l'étude de la mannite extraite des tubercules de cyclamen, l'indication de quelques nouvelles propriétés de la cyclamine et la détermination des conditions favorables au développement d'une nouvelle algue, à laquelle M. Montagne a donné le nom d'*hygrocrocis cyclaminæ*.

» I. — Voici dans quelles circonstances j'ai pu extraire des tubercules de cyclamen une matière sucrée qui a toutes les propriétés de la mannite. Après avoir filtré et fait fermenter le jus des tubercules de cyclamen, on le fait bouillir et on le filtre à chaud pour séparer la cyclamine coagulée, on évapore ce liquide à sec au bain-marie, on épuise le résidu ainsi obtenu par l'alcool froid, on filtre ces solutions alcooliques qui laissent déposer après quelques jours, sur les parois intérieures des vases, une certaine quantité de petits cristaux incolores et transparents. Le même résidu, épuisé par l'alcool froid, est traité à différentes reprises par l'alcool bouillant, et, dans ces conditions, on obtient aussi une autre quantité de la même matière sucrée par le refroidissement du dissolvant. Cette substance est purifiée par plusieurs traitements à l'alcool bouillant, et on l'obtient ainsi parfaitement incolore et pure. Ses principales propriétés sont les suivantes : son goût est faiblement sucré; elle cristallise sous forme de prismes rhomboïdaux distincts et définis lorsque la cristallisation s'opère lentement; mais d'ordinaire, quand elle se dépose de ses solutions alcooliques faites à chaud, elle se présente en cristaux très-fins, d'un éclat soyeux, et groupés autour d'un centre commun; elle ne s'altère pas à l'air humide,

Digitized by Google

se dissout facilement dans l'eau, dans la proportion de 15 à 20 p. 100, à la température ordinaire (16 à 20°). Son point de fusion est entre 164 et 165°; mais, par le refroidissement, la matière fondue, qui est un liquide incolore et transparent, se prend en une masse cristalline compacte, ayant des centres radiés. Vers 200° elle se colore un peu et entre en ébullition; mais à une température supérieure à 230°, elle se décompose en laissant pour résidu une quantité notable de charbon boursouflé et léger. Elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière, n'est pas altérée par l'action des alcalis à 100°, ne réduit pas le tartrate cupropotassique et ne se décolore pas au contact prolongé de l'ammoniaque. Ses solutions aqueuses dissolvent la baryte, la strontiane et la chaux, en produisant des liquides qui se troublent à l'ébullition et qui reprennent leur transparence par le refroidissement. Elle se change en un composé nitré par l'action à froid d'un mélange formé d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré; à chaud, l'acide azotique la transforme en acide oxalique. Elle est très-peu soluble dans l'alcool à froid; mais à chaud elle s'y dissout en grande proportion. L'éther et les liqueurs analogues ne la dissolvent pas. Enfin la composition de cette matière répond exactement à la formule

$$C^6 H^7 O^6.$$

» Cet ensemble de propriété physiques et chimiques montre bien que la substance obtenue des tubercules de cyclamen dans les conditions que je viens d'indiquer est identique avec la mannite. Au reste, tous les essais ont été faits doubles, c'est-à-dire avec la matière sucrée du cyclamen et avec la mannite extraite de la manne, et les résultats ont été comparés en même temps.

» La mannite qu'on obtient du cyclamen peut expliquer l'action, quelquefois purgative, de quelques préparations faites avec ce tubercule, et dont il est question dans quelques anciens livres. Je dois ajouter ici que c'est toujours après la fermentation du jus des tubercules du cyclamen qu'on obtient de la mannite, tandis que, par les procédés directs, il m'a été impossible d'en retirer la moindre trace.

» II. — Je signale ici un changement qu'éprouve la solution

Digitized by Google

aqueuse de cyclamine sous l'influence de la lumière. Elle dépose avec le temps, et progressivement, une matière amorphe et blanche, insoluble dans le même liquide à la température ordinaire, mais capable de s'y dissoudre par une chaleur peu élevée. Si on renferme dans un tube de verre une solution aqueuse de cyclamine, il s'y forme un dépôt sous l'influence de la lumière et du temps; exposé à l'action d'une chaleur modérée, d'abord ce dépôt se dissout dans le liquide primitif, qui devient transparent, et ensuite, en élevant davantage la température, le liquide se trouble de nouveau, à cause de la coagulation de la cyclamine. Par le refroidissement et avec le temps, la cyclamine coagulée se redissout dans le dissolvant, et la matière, insoluble à froid, se dépose avec toutes ses propriétés primitives (1).

» Il est probable que cette matière insoluble à froid est isomère avec la cyclamine, et que, par une action assez prolongée de la lumière, on peut transformer entièrement une quantité donnée de cyclamine en cette autre matière, de manière que la solution ne puisse plus se troubler par l'ébullition. Ces expériences sont en voie d'exécution.

» III. — Lorsqu'on expose à l'air libre, dans des vases à petite ouverture, une *solution aqueuse* de cyclamine, elle ne tarde pas à se couvrir de différents cryptogames parmi lesquels on remarque une production rouge pourpre, et dans la solution, qui prend une teinte rose, on observe des points d'un rouge plus intense, qu'on peut considérer comme des centres de végétation.

» Lorsque la cyclamine sèche, contenue dans une capsule de porcelaine, est placée sous une cloche au-dessus d'*une couche d'eau*, et, par conséquent, dans une atmosphère tenue constamment humide, elle absorbe une quantité d'eau qui peut s'élever au delà de 50 p. 100, elle augmente considérablement de volume, et enfin se charge de différentes productions cryptogamiques parmi lesquelles on remarque celle d'un *rouge pourpre* qui a été mentionnée plus haut.

» Lorsqu'on expose à une douce chaleur, dans une étuve, les

---

(1) Tous ceux à qui j'ai donné des tubes contenant de la solution aqueuse de cyclamine peuvent facilement vérifier ces propriétés.

Digitized by Google

tubercules de cyclamen coupés en tranches, on remarque qu'après quelque temps, les surfaces intérieures, mises à découvert, se colorent fortement en rouge sur différents points, et il s'y développe des centres de végétation.

» Enfin, si on laisse sécher spontanément, à l'air libre, la cyclamine déposée de sa solution alcoolique faite à chaud, elle perd d'abord son alcool, et ensuite elle absorbe l'humidité de l'air en se couvrant d'une couche épaisse formée par les productions cryptogamiques indiquées plus haut. Lorsque ces cryptogames se développent sur de la cyclamine pure, comme dans ce dernier cas, il est facile de les séparer de cette dernière à l'aide de l'alcool qui dissout seulement la cyclamine inaltérée et laisse intactes les matières organisées.

» C'est par ces différents moyens que j'ai obtenu le développement de plusieurs espèces végétales et que j'ai pu fournir à M. Montagne un grand nombre d'échantillons, qui lui ont permis d'étudier une nouvelle algue à laquelle il a donné le nom d'*Hygrococis cyclaminœ*. La note suivante de M. Montagne donne une idée de cette algue curieuse :

Note sur une remarquable mycophycée développée sur la cyclamine.

» Dans le courant de l'été dernier, M. de Luca, qui venait de découvrir cette nouvelle substance, me fit remettre par notre savant confrère, M. Payen, un tube dans lequel surnageaient, à la surface d'une solution aqueuse de cyclamine, des flocons globuleux d'une belle couleur rose. Dans la persuasion que ces flocons devaient appartenir à une de ces algues inférieures et ambiguës qui constituent, chez quelques phycologistes, la tribu des Mycophycées, M. de Luca vint lui-même m'apporter de nouveaux échantillons de cette algue, en me priant de les examiner au microscope et de lui en dire mon sentiment.

» Dans la crainte de laisser altérer cette production et surtout dans la vue, s'il était nécessaire, de suivre toutes les phases de son développement, je ne mis aucun retard dans mon examen. Le microscope me fit promptement reconnaître que cette plante était un hygrocrocis auquel j'imposai le nom d'*Hygro-*

crocis cyclaminæ, du nom du milieu où il avait pris naissance. Cette espèce est certainement la plus curieuse du genre, car ses filaments moniliformes irradient, d'un rayon muqueux central, dans toutes les directions, en traversant cette couche mucilagineuse rose, puis cramoisie qui les enveloppe. Une dernière couche de mucilage, parfaitement incolore et plus épaisse que la précédente, l'entoure complétement et compose une petite masse sphérique dont le diamètre acquiert jusqu'à 4 ou 5 millimètres, celui de la portion colorée mesurant environ 2 millimètres.

» Je dois ajouter que j'ai pu voir les filaments fructifiés; l'algue est alors méconnaissable, noirâtre, avec des articles genouillés et des sporanges terminaux. Je me propose d'en donner l'histoire et la description complètes dans un des prochains numéros des *Annales des sciences naturelles*. »

» Je dirai que M. Montagne, avec son obligeance habituelle, m'a fait voir au microscope la nouvelle algue dans toutes ses phases, et, dans cette occasion, je lui ai fait remarquer la coïncidence qui existe entre la forme de l'*Hygrocrocis cyclaminæ* et celle de la cyclamine elle-même déposée de ses solutions alcooliques faites à chaud. Dans les deux cas, on observe des globules disposés en chapelet. Cette relation entre le corps organique, la cyclamine, et la matière organisée, l'hygrocrocis, mérite d'être signalée.

» Il n'est pas douteux que les germes de plusieurs êtres organisés existent dans la nature, et qu'en l'absence de circonstances favorables à leur développement, nous ne pouvons pas les connaître et les étudier. Probablement sans la cyclamine on n'aurait pas découvert l'*Hygrocrocis cyclaminæ*.

» C'est par les mêmes causes que nous voyons pendant une certaine période les cryptogames naître et remplir toutes les phases de leur vie; puis, pendant une seconde période, ces végétaux disparaissent complétement, c'est que, dans le premier cas, ces plantes ont trouvé toutes les circonstances favorables à leur développement, et que, dans la seconde période, qui peut être plus ou moins longue, ces mêmes circonstances n'existaient plus.

Digitized by Google

» Tout ceci explique peut-être l'histoire des phénomènes de la maladie de la vigne, qui certainement ne trouve pas les circonstances favorables à son développement au contact de la fleur de soufre, et celle des miasmes en général qui se montrent à des époques et en des lieux déterminés. »

Éclaircissements sur la formation du minium dans l'intérieur des coupelles imprégnées de protoxyde de plomb.

Par M. A. Levol.

J'ai annoncé, il y a quelques années (*Annales de chimie et de physique*, tome XLII, page 196), que le protoxyde de plomb pouvait se convertir en minium à la température ordinaire, dans l'air, sous l'influence d'une base, de l'humidité et *de la lumière.*

Des coupelles saturées d'oxyde de plomb et abandonnées pendant un certain laps de temps, dans un lieu humide et très-éclairé avaient été le point de départ de cette observation ; toutefois, comme l'oxyde de plomb se trouvait suroxydé dans toute l'épaisseur de ces coupelles, il restait cette difficulté d'expliquer comment cet oxyde avait pu se suroxyder jusqu'au centre d'une masse en apparence complétement opaque, alors qu'il avait été bien constaté que l'influence de la lumière était indispensable pour que cette suroxydation pût se produire.

Il n'y aurait guère que deux hypothèses pour expliquer le phénomène : ou bien la suroxydation produite à la superficie, se propagerait vers les parties centrales par une sorte de cémentation ; ou il faudrait admettre une certaine diaphanéité dans les coupelles imprégnées d'oxyde de plomb, et qui nous semblent n'en avoir aucune.

La première hypothèse est inadmissible en ce sens qu'en l'adoptant on serait conduit à conclure que la première couche de minium formée à la superficie céderait de l'oxygène à la couche sous-jacente pour reconstituer du minium ; ce qui serait absurde.

L'autre, malgré sa singularité, est en harmonie avec les faits, et, conséquemment, elle paraît devoir être adoptée.

Digitized by Google

Les expériences que j'ai faites, et que je vais rapporter, semblent d'ailleurs lui donner gain de cause.

1° J'ai pulvérisé la moitié d'une coupelle saturée d'oxyde de plomb, et j'ai soumis la poudre et l'autre moitié de la coupelle à l'influence de la lumière et de l'air humide, pendant un espace de temps suffisant pour que cette dernière moitié fût devenue rouge dans toute son épaisseur : la poudre ne présentait alors aucune trace de minium *au-dessous de la superficie.*

2° Une coupelle saturée de protoxyde de plomb a été placée, jusqu'au milieu de sa hauteur, dans une masse de poudre provenant de la pulvérisation d'une coupelle également saturée de cet oxyde, et le tout exposé comme ci-dessus, mais de telle façon que la lumière ne pût frapper la coupelle que latéralement. Examen fait, quelque temps après, de la couleur de la poudre et de la partie supérieure de la coupelle annonçant nettement la formation du minium, je trouvai, comme dans la première expérience, que la poudre ne présentait aucun indice de cette formation au-dessous de la superficie, et je remarquai qu'il en était de même de la partie inférieure de la coupelle qui était plongée dans la poudre ; d'où il résulte que celle-ci avait fait écran.

Ces expériences paraissent démontrer la vraisemblance de l'hypothèse que j'ai admise pour expliquer la conversion du protoxyde de plomb en minium dans l'intérieur des coupelles, tandis que dans la matière pulvérisée, où la lumière ne saurait pénétrer, la suroxydation s'arrête à la superficie. Il se produit ici, selon moi, quelque chose d'analogue à ce qui arrive avec le chlorure d'argent ; on sait en effet que sous l'influence de la lumière, ce chlorure est susceptible de se colorer dans la masse alors qu'il a été fondu et ne présente point de solution de continuité, au lieu que dans le chlorure d'argent précipité, l'action de la lumière s'arrête à la superficie.

Digitized by Google

Rapport sur la ligature de l'œsophage,

Lu à l'Académie impériale de médecine, dans la séance du 20 juillet 1858;

Par M. le professeur Trousseau.

(deuxième article.)

B. Effets de la ligature temporaire de l'œsophage.

Nous avons vu, dans un paragraphe précédent, quels étaient les phénomènes qui se manifestaient, immédiatement après l'application sur l'œsophage d'un lien constricteur.

Maintenant, qu'arrive-t-il lorsque l'on détache ce lien à une époque plus ou moins rapprochée du moment de son application?

Pour répondre à cette question, passons en revue les faits que nous trouvons dans les différents documents que nous avons eus sous les yeux.

Dans nos expériences du Val-de-Grâce, la ligature a été détachée sur deux chiens, quarante-quatre et quarante-huit heures après l'opération, tous deux ont survécu, mais ils sont restés abattus pendant quelques jours et ils ont conservé, l'un et l'autre, une fistule œsophagienne.

Premières expériences de MM. Bouley et Reynal. — Elles sont au nombre de trois. La ligature a été détachée sur trois chiens deux heures après son application, tous trois ont survécu; les deux premiers sont restés très-abattus pendant six à huit jours, le troisième vingt-quatre heures seulement.

Expériences de M. Orfila neveu. — La ligature est levée sur un chien au bout de quarante heures; l'animal survit.

Expériences de M. Follin. — Sur un chien, la ligature a été détachée au bout de vingt-quatre heures; l'animal a survécu. Sur un autre, elle a été enlevée au bout de dix-neuf heures; l'animal est mort.

Expériences de M. Colin. — Elles sont au nombre de quatorze. La ligature a été enlevée :

Digitized by Google

Sur 1 chien après.	. . .	8 heures.
Sur 2	—	. . .	10
Sur 1	—	. . .	12
Sur 1	—	. . .	17
Sur 7	—	. . .	25
Sur 1	—	. . .	30
Sur 1	—	. . .	48

et tous ont survécu et ont guéri au bout de six à huit jours.

Expériences de M. Szumowski. — Elles sont au nombre de neuf. Sur les neuf sujets de ces expériences, la ligature est restée vingt-quatre heures en place, puis détachée. Tous ont survécu et ont guéri dans l'espace de huit à dix jours.

En résumé, de 31 chiens sur l'œsophage desquels le lien constricteur n'est resté appliqué que temporairement, trente ont survécu, un seul est mort; ce qui donne une mortalité de 3 p. 100.

Dans ces expériences, la moindre durée de l'application de la ligature a été de huit heures, et la durée extrême de quarante-huit heures.

La comparaison des résultats donnés par la ligature permanente avec ceux de la ligature temporaire, conduit à cette conclusion que c'est surtout la permanence du lien constricteur sur le tube œsophagien qui rend cette opération dangereuse, puisqu'elle est mortelle dans les neuf dixièmes des cas, lorsque le lien reste à demeure, tandis qu'elle n'entraîne la mort que trois fois sur cent lorsque le lien est enlevé de la huitième à la quarante-huitième heure.

Hâtons-nous de dire, toutefois, que si ce résultat statistique est l'expression rigoureuse des faits réunis dans ce paragraphe, il ne faut pas en conclure d'une manière absolue que la ligature peut être laissée impunément sur l'œsophage pendant quarante-huit heures, puisque les faits du paragraphe précédent démontrent qu'elle est mortelle sur sept chiens en moins de trente heures.

Nous voici maintenant arrivés à la question la plus importante de ce débat, et qui le domine tout entier, celle de savoir si les accidents morbides qui surviennent chez les chiens auxquels l'œsophage est lié, après l'ingestion dans leur estomac de sub-

Digitized by Google

stances qu'on se propose d'expérimenter, ne peuvent être la conséquence de l'action combinée de la ligature de l'œsophage elle-même, et des efforts de vomissement, nécessairement incessants, déterminés par ces substances, alors même qu'elles ne sont pas douées de propriétés toxiques.

Pour résoudre ces questions si graves de toxicologie expérimentale, consultons les faits :

Nous rappellerons d'abord ceux que MM. Bouley et Reynal ont relatés dans les deux communications qu'ils vous ont faites.

Communication du 29 juillet. — N° 1. Administration de 10 centig. d'émétique et ligature de l'œsophage. Mort en cinq heures et demie, avec des efforts de vomissement.

N° 2. Administration de 15 centig. d'émétique. Mort en douze heures, sans efforts de vomissement ni déjections.

N° 3. Administration de 4 grammes de sel marin. Mort en trente heures, avec efforts de vomissement.

N° 4. Administration de 10 grammes de sel marin. Mort en trente et une heures, avec efforts de vomissement.

N° 5. Administration de 40 grammes de sel marin; ligature de l'œsophage. Enlèvement du lien au bout de deux heures. Efforts de vomissement avant que le lien fût enlevé, nuls après; en sorte que la substance ingérée n'a pas été rendue.

Ce chien a survécu.

Voyons, avant d'aller plus loin, l'enseignement qui ressort de ces cinq faits.

Pour les deux premiers, il est possible qu'il y ait eu empoisonnement; les sujets de ces expériences sont morts, après l'administration de 10 centig, d'émétique pour l'un, de 15 centig. pour l'autre ; le premier en cinq heures et demie, et le second en douze heures. La marche rapide des phénomènes autorise à admettre ici une intoxication, d'autant que, d'après Orfila, 10 centigrammes d'émétique appliqués sur le tissu cellulaire de la cuisse de deux chiens, ont déterminé la mort du premier en dix-sept heures et celle du second en trente-six heures. Toutefois, nous restons dans le doute.

Mais les trois autres faits ont une autre signification.

Deux chiens auxquels l'œsophage est lié meurent : l'un en trente heures, l'autre en trente et une heures, après avoir pris,

Digitized by Google

le premier 4 grammes, le deuxième 10 grammes de sel marin. Il est de toute évidence que, dans ces cas, la mort ne procède pas de la substance ingérée, car le sel marin n'est pas un poison à 4 ou 10 grammes, pour le chien ; et la preuve, c'est que celui qui porte le n° 5 dans cette série en a pris 40 grammes et n'est pas mort ; mais le lien constricteur n'est resté que deux heures sur son œsophage.

D'où cette conclusion rigoureuse, ce nous semble, que les deux premiers chiens ont été tués, non par le sel, mais par l'opération.

Poursuivons.

Un autre chien prend 60 grammes de sel marin ; l'œsophage est lié avec tant de force, qu'il est en partie coupé. On le délie au bout de deux heures. Ce chien reste dans un abattement profond et meurt en soixante-douze heures.

Peut-on dire dans ce cas qu'il est mort empoisonné? Évidemment non, puisque l'expérience enseigne que la ligature suffit à elle seule pour tuer au moins en soixante-douze heures, lorsque l'œsophage est ouvert et laisse échapper dans la plaie les liquides qui le parcourent.

Passons maintenant à la communication que M. Bouley a faite le 19 août.

Elle est riche de faits extrêmement instructifs. En voici l'exposé très-sommaire :

Quatre chiens auxquels on administre 2 décilitres d'eau tiède, avant de leur couper l'œsophage, meurent :

Le premier en quarante heures ;

Le second en vingt-quatre heures ;

Le troisième et le quatrième après trente heures.

Un cinquième meurt également, après une ingestion d'eau tiède, bien, cependant, que la ligature ne soit restée que vingt-quatre heures en place. La mort est survenue en quarante-huit heures.

Tous ces chiens avaient fait des efforts considérables de vomissement.

Il n'y a pas, en pareil cas, à invoquer d'intoxication ; donc la mort est survenue parce qu'on a lié l'œsophage.

Les expériences sur le sel de nitre, relatées par M. Bouley, on

Digitized by Google

une grande valeur probative en faveur de la thèse qu'il soutient, de concert avec M. Reynal.

4 grammes de sel de nitre sont administrés à deux chiens, qui ne les vomissent pas.

Ces chiens ont parfaitement supporté cette dose; le lendemain ils étaient en santé.

4 grammes de sel de nitre sont administrés à deux autres chiens dont l'œsophage est lié ; ils meurent l'un et l'autre en quinze heures.

4 grammes de sel de nitre sont administrés à l'un des chiens de la première expérience, qui avait parfaitement supporté cette dose : cette fois on lui lie l'œsophage et il meurt aussi en quinze heures.

Expériences avec le sulfate de zinc. — Orfila a pu le donner au chien à la dose de 30 grammes sans le tuer. Cette expérience, suivant nous, aurait besoin d'être répétée.

MM. Bouley et Reynal l'administrent à deux chiens, à la dose de 2 grammes seulement, et lient l'œsophage : l'un meurt en vingt heures et l'autre en dix-huit heures.

Deux autres chiens sur lesquels l'œsophage est lié, deux heures après l'ingestion de la même dose du même sel ne meurent pas.

Expériences avec le sous-nitrate de bismuth. — Trois chiens auxquels MM. Bouley et Reynal ont donné le sous-nitrate de bismuth à la dose de 3 grammes, en liant l'œsophage, sont morts en dix-huit et vingt heures.

La même dose est administrée à deux autres chiens auxquels l'œsophage n'est pas lié; ils ne la rejettent pas, et aucun phénomène d'intoxication ne se manifeste.

A l'un de ces deux derniers chiens, 3 nouveaux grammes sont administrés; cette fois on lie l'œsophage et il meurt.

Expériences avec le sel marin. — 50 grammes de sel marin sont administrés à deux chiens de grande taille, dont on lie l'œsophage, pendant deux heures et demie seulement. Ces deux chiens résistent et à l'opération et à l'ingestion du sel.

Tous ces faits sont très-concluants par eux-mêmes et n'ont pas besoin de commentaires.

Digitized by Google

La commission a répété, au Val-de-Grâce, quelques-unes de ces expériences, et voici les résultats qu'elles ont donnés :

Elles sont au nombre de quatre.

A un premier chien, on donna le sous-nitrate de bismuth à la dose de 3 grammes, et on lui lia l'œsophage. La ligature fut laissée à demeure. Ce chien mourut au bout de cinq jours avec un vaste clapier purulent le long du cou.

Un chien n° 2 prit la même dose de sous-nitrate de bismuth, et l'œsophage fut lié pendant vingt-huit heures. Il y avait déjà un peu de suppuration autour du lien, lorsqu'on le détacha. Ce chien resta très-malade pendant quinze jours, mais il survécut.

Les deux autres chiens de cette série prirent, l'un 4 grammes, l'autre 3 grammes de sous-nitrate de bismuth, mais leur œsophage ne fut maintenu lié que pendant trois heures.

Le lendemain de l'opération, ces deux chiens, sauf une certaine difficulté dans la déglutition, présentaient tous les signes de la santé.

On voit, dans ces expériences, que les symptômes et les accidents sont exclusivement dépendants de la ligature de l'œsophage.

Le chien dont l'œsophage est lié d'une manière permanente meurt.

Celui chez lequel la ligature reste vingt-huit heures, est très-malade, mais il survit.

Les deux autres, qui ne conservent leur œsophage lié que trois heures, se ressentent à peine de cette opération.

Ces faits, comme vous le voyez, Messieurs, sont parfaitement concordants avec ceux qu'ont observés MM. Bouley et Reynal, et ils viennent à l'appui de l'opinion qu'ils ont soutenue sur la *nocuité* de la ligature de l'œsophage, et sur la possibilité que des effets qui dépendent d'elle exclusivement soient attribués par erreur à l'action nuisible des substances ingérées dans l'estomac, quoique ces substances n'aient en elles aucune propriété malfaisante.

Quoi de moins dangereux, en effet, que le sous-nitrate de bismuth, surtout à la dose de 3 grammes? Et la preuve qu'il est sans danger, c'est que les chiens auxquels on l'a administré ont récupéré rapidement tous les caractères de la santé dès que leur œsophage a été délié.

Digitized by Google

Ceux-là seuls sont morts ou ont été très-malades, dont l'œsophage est resté lié d'une manière permanente ou pendant très-longtemps.

Quelle autre preuve veut-on que les accidents survenus dépendent de la ligature et non pas du sel ingéré?

Deux expériences, faites avec le sel marin, ont donné des résultats qui ont la même valeur probative.

25 grammes de sel sont administrés à deux chiens. Sur l'un, l'œsophage ne reste lié que trois heures; sur l'autre, la ligature est maintenue à demeure. Le premier était très-bien portant le lendemain de l'opération; le second est mort en dix-huit heures. L'autopsie a démontré que les nerfs étaient restés exempts de toute atteinte.

Deux autres expériences, auxquelles la commission a assisté, ont porté sur le *nitrate de potasse* et le *sulfate de zinc*. En voici les résultats qui témoignent encore de l'importance de la ligature de l'œsophage dans les expériences toxicologiques. Le nitrate de potasse est donné à un chien, à la dose que l'on peut affirmer n'être pas toxique, de 1 gramme 50 centig., et son œsophage est maintenu lié. Ce chien meurt au bout de 50 heures, avec un abcès dans la région du cou.

2 grammes de nitrate de potasse sont administrés à un autre chien dont l'œsophage n'est lié que pendant quatre heures. Seulement, comme ce chien se livrait à des efforts considérables de vomissement, accompagnés du rejet de mucosités spumeuses par la bouche, on pratiqua la ponction de l'œsophage au-dessus de la ligature, afin d'apprécier l'influence de cette ponction sur les efforts de vomissement. Cet animal mourut au bout de trente-quatre heures. A l'autopsie, on reconnut que les nerfs pneumo-gastriques et récurrents n'avaient pas été compris dans la ligature, mais qu'ils étaient rouges et enflammés, ce qui dépendait, sans doute, de l'effusion dans la plaie du liquide versé par la ponction faite à l'œsophage.

N'est-il pas très-admissible que, dans ces deux cas, la mort est survenue, non par le fait du nitrate de potasse, administré à dose trop faible pour la causer, mais bien par suite de la lésion nerveuse qui est venue compliquer la ligature de l'œsophage.

Digitized by Google

Nous allons voir cette cause intervenir d'une manière plus évidente encore dans l'expérience suivante :

On administre à deux chiens 3 grammes de sulfate de zinc : sur le premier, la ligature est maintenue à demeure, sur le second, elle est détachée après trois heures. Le premier meurt en vingt-trois heures, le second en trois heures et demie, une demi-heure après la ligature de son œsophage. Sur le premier, les nerfs étaient parfaitement sains ; sur le second, le nerf récurrent du côté gauche avait été serré dans la ligature.

Ce fait porte avec lui un sérieux enseignement ; il prouve que, malgré toutes les précautions, la ligature de l'œsophage peut être compliquée de la lésion d'un nerf laryngé, et qu'ainsi est susceptible d'intervenir dans les expériences toxicologistes une circonstance étrangère, d'une extrême importance, dont les effets peuvent être attribués, erronément, à la substance expérimentée : d'où, si l'on n'y prend garde, une cause très-grave d'erreurs dans les conclusions.

On comprendra l'importance des différents résultats que nous ont donnés les expériences du Val-de-Grâce, en grande partie confirmatives de celles de MM. Bouley et Reynal, si l'on se rappelle qu'Orfila lui-même, le grand maître de la toxicologie, s'est laissé entraîner à quelques erreurs pour avoir méconnu le rôle considérable qui revient à la ligature de l'œsophage dans les expériences où l'on fait intervenir cette opération.

Qu'on en juge par quelques citations. Nous lisons à l'article Azotate de bismuth, l'observation suivante :

Exp. III. — A onze heures, on a fait avaler à un petit chien 3 grammes de *blanc de fard* (sous-azotate de bismuth) ; immédiatement après on a détaché et lié son œsophage.

Six minutes s'étaient à peine écoulées que l'animal a eu des nausées *et a fait des efforts pour vomir. Sa bouche était remplie de mucosités blanches et filantes, et il poussait des cris plaintifs.* A une heure, il paraissait souffrir beaucoup ; les envies de vomir se renouvelaient de temps en temps, sa figure était abattue, ses extrémités supérieures tremblantes. Le lendemain à midi, il marchait facilement et n'avait d'autre symptôme remarquable que l'abattement. Il est mort dans la nuit (c'est-à-dire trente-six heures après l'opération) ; *la muqueuse de l'estomac était d'un rouge vif.*

Digitized by Google

Il est clair qu'en négligeant la ligature de l'œsophage, on peut très-rigoureusement conclure que la mort a été causée par un empoisonnement. Mais nous connaissons aujourd'hui l'innocuité du sous-nitrate de bismuth ; nous savons, d'un autre côté, que la ligature de l'œsophage peut tuer en moins de trente-six heures, surtout lorsque ses effets se combinent avec ceux d'une substance ingérée qui sollicite l'animal à des efforts de vomissements, et, partant de là, nous sommes conduits à des conclusions diamétralement différentes de celles de l'éminent toxicologiste.

Toutefois, si nous nous reportons à l'époque où Orfila faisait ces expériences, nous savons que le magistère de bismuth était généralement arsénifère, et nous pouvons supposer que l'arsenic n'a pas été étranger à la mort, d'autant plus que, dans l'expérience suivante, Orfila tue un chien épagneul assez fort avec 10 grammes du même sel, l'œsophage n'étant pas lié.

La troisième expérience du chapitre sur l'AZOTATE DE POTASSE prête absolument aux mêmes critiques. Un chien dont l'œsophage est lié meurt vingt-neuf heures après avoir pris 4 grammes de nitrate de potasse, et l'on conclut à son empoisonnement par cette dose. Ici encore, même cause d'erreur que dans le cas précédent.

Mais il est inutile d'insister : si nous avons mis en évidence quelques taches dans la grande œuvre d'Orfila, ce n'est pas, on le pense bien, dans un but exclusivement critique, mais afin de faire profiter les expérimentateurs à venir de l'enseignement, qui verront des fautes échappées à un auteur éminent, car c'est là le privilége des hommes supérieurs que les erreurs mêmes qu'ils commettent peuvent servir de leçons utiles à tous ceux qui marchent dans la voie qu'ils ont ouverte.

Les documents que nous avons entre nos mains ne fournissent malheureusement pas beaucoup de données pour l'éclaircissement de la partie de la question que nous venons d'examiner.

Les deux mémoires de M. Collin ne renferment que deux expériences dans cet ordre d'idées. 2 décilitres d'eau tiède ont été administrés à un chien, avant la ligature de l'œsophage, et 10 centigrammes d'émétique à un autre. La ligature a été détachée au bout de vingt-quatre heures et tous deux ont survécu.

Digitized by Google

Il n'y a qu'une conclusion à tirer de ces faits, c'est que, à la dose de 10 centigrammes, l'émétique peut n'être pas toxique sur le chien.

Seul de tous les expérimentateurs qui vous ont adressé leurs travaux sur la ligature de l'œsophage, M. le docteur Szumowski a entrepris quelques expériences sur ce point, mais il a eu tort, en se proposant de contrôler celles de MM. Bouley et Reynal, de ne pas les répéter exactement et d'en suivre d'autres qui en diffèrent essentiellement, en sorte que les résultats des unes et des autres ne sont pas comparables. Cette manière de faire n'est pas la bonne.

Quand on se donne pour mission le contrôle d'un travail expérimental quel qu'il soit, on devrait toujours commencer par s'astreindre à répéter fidèlement les expériences dont on se propose de vérifier l'exactitude. C'est là la route la plus sûre et la plus courte pour arriver à la constatation de la vérité. Malheureusement telle n'est pas celle qu'a suivie M. Szumowski. Aussi qu'en résulte-t-il? C'est qu'il s'est placé à côté de la question qu'il s'agissait de résoudre. Rien d'étonnant donc que, visant à un autre but que celui qui était proposé, il ne l'ait pas atteint. Du reste, on va juger du procédé de M. Szumowski par la relation d'une de ses expériences.

Nous prenons celle qui est faite avec le sulfate de zinc.

M. Szumowski administre 2 grammes 50 centig. de ce sel à deux chiens dont il maintient l'œsophage lié pendant vingt-quatre heures. Ces deux chiens survivent.

Sur quatre autres, il fait les expériences suivantes : à deux, il donne le sulfate de zinc à la dose de 5 grammes. L'œsophage du premier est maintenu lié pendant cinq heures, et celui du second pendant deux heures. Le premier meurt cinq heures et le second six heures après l'opération.

A un troisième chien, le sel de zinc est donné à la dose de 15 grammes, et à un quatrième à la dose de 25 grammes. Sur l'un et sur l'autre, l'œsophage n'est maintenu lié que deux heures. Tous les deux succombent, le premier en vingt-deux heures et le deuxième deux heures après l'opération.

Ces résultats obtenus, M. Szumowski administre le même sel à d'autres chiens, mais cette fois sans lier l'œsophage.

Digitized by Google

Un premier animal, auquel on en donne 15 grammes, est pris de vomissements répétés et guérit.

Sur trois autres animaux auxquels le sel de zinc fut donné à la dose de 5 grammes, deux guérirent et un seul mourut.

De ces expériences et d'autres semblables faites avec le sulfate de cuivre, l'infusion de racine d'ipécacuanha et l'acide oxalique, M. Szumowski conclut :

Que les substances émétiques données à petite dose n'entraînent pas la mort, quand bien même l'œsophage reste lié pendant vingt-quatre heures ;

Mais que si les émétiques sont donnés à dose toxique, les animaux expirent, nonobstant le temps au bout duquel la ligature de l'œsophage est détachée.

Qu'en conséquence cette opération ne saurait OBSCURCIR L'ACTION DES POISONS.

Mais telle n'était pas la question posée par MM. Bouley et Reynal. Ils n'ont nullement prétendu que la ligature pouvait obscurcir l'action des poisons ; ils ont dit, ce qui est bien différent, que la ligature de l'œsophage, maintenue d'une manière permanente, pouvait, par les désordres qu'elle produit, et par les accidents mortels qu'elle entraîne, *faire supposer l'existence de propriétés toxiques dans des substances complétement inoffensives, expérimentées par l'intermédiaire de la ligature.*

Pour vérifier la justesse de cette proposition, il fallait se servir, non pas de substances toxiques, comme celles qu'a employées M. Szumowski, mais bien de matières certainement inoffensives ou peu actives, comme celles dont MM. Bouley et Reynal ont fait usage, et voir la différence des résultats donnés par ces matières, suivant que les animaux auxquels on les administre ont l'œsophage lié d'une manière permanente ou temporaire.

C'est ce qu'a fait votre commission au Val-de-Grâce, et, comme nous l'avons dit plus haut, les résultats qu'elle a constatés concordent exactement avec ceux qu'ont relatés MM. Bouley et Reynal.

Donc, la proposition qu'ils ont soutenue peut, ce nous semble, être considérée comme vraie.

(*La fin au prochain numéro.*)

Digitized by Google

Extrait des journaux Anglais.

Nouveau réactif de la potasse ;

Par M. Plunkett.

Parmi les réactifs qui servent à constater la présence de la potasse, l'acide tartrique est un de ceux qu'on emploie le plus communément dans les laboratoires, et cependant les indications qu'il fournit ne sont, dit l'auteur, ni assez promptes ni assez sensibles. La crême de tartre qui forme le produit essentiel de son action, ne peut apparaître qu'à la condition de rendre libre une portion de l'acide qui était unie à la potasse, et on a observé depuis longtemps que l'effet de cet acide libre est de rendre le sel beaucoup plus soluble qu'il ne l'est dans l'eau pure.

Frésénius, dans son Traité d'analyse qualitative, recommande de saturer l'acide libre que les solutions de potasse pourraient contenir, avant de les soumettre à l'action de l'acide tartrique. Mais il est facile de voir que, même alors que les solutions sont parfaitement neutres, elles deviennent acides par le seul fait de la formation de la crême de tartre.

$$KO\ SO^3 + 2HO, \overline{T} = KO, HO, \overline{T} + HO, SO^3.$$

L'acide sulfurique, mis à nu dans le cas du sulfate de potasse, exerce une action dissolvante très-marquée sur la crême de tartre, au point d'empêcher la précipitation de ce sel dans beaucoup de circonstances où elle devrait avoir lieu.

M. Plunkett propose de remédier à cet inconvénient en remplaçant l'acide tartrique par le bitartrate de soude, et voici les expériences qu'il a faites pour constater les avantages du nouveau réactif :

Après avoir préparé quatre solutions de force différente avec le sulfate de potasse et l'eau pure, il a soumis une même quantité de chacune d'elles à l'action comparée de l'acide tartrique et du bitartrate de soude. La proportion du sel de potasse était

Digitized by Google

de 1 p. 100 dans la première solution, de 0,50 p. 100 dans la seconde, de 0,25 dans la troisième et de 0,125 dans la quatrième. Le bitartrate de soude avait été obtenu en faisant dissoudre une certaine quantité d'acide tartrique dans l'eau, la partageant en deux parties égales, saturant l'une par le carbonate de soude, et y mêlant l'autre après saturation.

La quantité de solution de potasse soumise à l'expérience a été la même dans tous les cas : elle n'a pas excédé 1 gramme. Voici maintenant les résultats obtenus :

La première solution a donné un précipité immédiat par l'un et par l'autre réactif.

Dans la seconde, le précipité n'a été sensible avec l'acide tartrique qu'au bout de vingt-quatre heures, et après des agitations répétées; tandis qu'il s'est manifesté immédiatement après l'addition du bitartrate de soude.

La troisième solution n'a donné aucun trouble par l'acide tartrique, même au bout de vingt-quatre heures; tandis qu'elle a fourni un précipité immédiat et très-distinct sous l'action du bitartrate de soude.

Enfin, dans la quatrième où l'acide tartrique ne manifestait aucune trace de précipitation sensible, le bitartrate de soude donnait encore des signes non équivoques de son action. Il suffisait d'agiter quelques instants pour voir apparaître un léger trouble qui augmentait peu à peu d'intensité à mesure qu'on prolongeait le contact et l'agitation.

Pour mieux constater encore les avantages du bitartrate de soude, l'auteur a fait une solution d'un sel de potasse à laquelle il a ajouté un excès d'acide tartrique dont il a laissé l'action se compléter pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, il a filtré pour séparer la partie insoluble, et dans la liqueur qui représentait le dernier terme de l'action de l'acide tartrique, il a versé quelques gouttes de solution de bitartrate de soude. A l'instant même il s'est formé un nouveau précipité de crême de tartre.

Il est très-probable que la solubilité du bitartrate de potasse varie selon la nature de l'acide mis en liberté dans la réaction. Aussi ne doit-on pas regarder les résultats précédents comme absolument applicables à tous les cas où un sel de potasse est

Digitized by Google

traité comparativement par l'acide tartrique et le bitartrate de soude. Ils expriment ce qui arrive lorsque le sel employé est le sulfate, mais leur différence serait peut-être moins tranchée s'il s'agissait du nitrate ou du chlorure.

Il est inutile d'ajouter que si la solution à examiner contenait un alcali libre, le bitartrate de soude ne pourrait plus remplacer l'acide tartrique comme réactif. On sait en effet que, si la crême de tartre est soluble dans les acides, elle l'est plus encore dans les alcalis. Mais c'est là un cas très-rare, surtout lorsque la recherche de la potasse a été précédée de celle des autres bases qui peuvent se trouver avec elle dans la même solution.

H. Buignet.

Extrait du Procès-verbal

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 6 octobre 1858.

Présidence de M. Chatin.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. le secrétaire général dépouille la correspondance ; la partie manuscrite comprend :

Une lettre de M. Stanislas Martin, à propos d'une production cryptogamique qui s'est développée spontanément à l'air dans une solution de perchlorure de fer. Cette lettre traite aussi de l'écorce du Pao-Péreira, du Brésil (Vallezia de Ruiz et Pavon), laquelle y est en grande faveur comme antipériodique. D'après les recherches de l'auteur et de quelques autres chimistes, elle renfermerait un alcaloïde particulier qui a été nommé *Pereirine*. — M. Stan. Martin joint à sa lettre un échantillon de l'écorce du pao-péreira, que M. Guibourt croit reconnaître, par comparaison, pour n'être autre chose que le quinquina jaune orangé de Mutis, dont on peut retirer de la quinine.

La correspondance imprimée comprend :

1° Une brochure intitulée : *Toul et Floriac,* composée au point de vue de l'hygiène, par M. Husson, de Nancy.

Digitized by Google

2° Une brochure ayant pour titre : *Igiena navale,* par Angelo Abbene ;

3° Un exemplaire du *Tratado sobre el cultivo de la Vid,* par don Quentin Chiarlone ;

4° Considérations sur les salsepareilles en général et sur la salsepareille d'Europe en particulier, par M. E. Mouchon ;

5° Un numéro de la Revue coloniale ;

6° Deux numéros des Annales de la Société impériale d'Agriculture ;

7° Observations météorologiques faites à Lille de 1856 à 1857, par M. Victor Meurein ;

8° Deux numéros du Journal de Pharmacie d'Anvers (renvoyés à M. Dublanc) ;

9° Un numéro du Journal de Philadelphie (renvoyé à M. Hottot fils) ;

10° Un numéro du Pharmaceutical Journal (renvoyé à M. Buignet) ;

11° Deux numéros du Journal de Pharmacie et de Chimie ;

12° Deux numéros du Journal de Pharmacie de Lisbonne ;

13° Le Bulletin de la société de Médecine de Poitiers.

M. Desnoix, présent à la séance, reçoit son diplôme de membre résidant, et remercie la Société de l'accueil qu'elle a fait à sa demande.

M. Regnauld, sur l'invitation de M. le président, donne quelques détails sur la santé de M. Soubeiran, malade depuis quelque temps. Il est décidé d'une voix unanime que les membres du bureau iront se présenter chez leur éminent collègue pour lui transmettre le témoignage du vif intérêt qu'inspire son état à la Société tout entière.

M. Vée lit, au nom de M. Amédée Vée, son fils, une note sur le givre de la vanille. D'après l'auteur, il paraîtrait probable que les efflorescences blanches qui recouvrent ce fruit ne sont ni de l'acide benzoïque ni de la coumarine, comme on l'a prétendu tour à tour, car le point de fusion de ces substances ne correspond nullement à celui que M. Vée a pu observer sur la matière précitée. (Renvoyée à une commission composée de MM. Vée, Guibourt et Baudrimont.)

Après cette communication, la Société procède à l'élection

Digitized by Google

d'un membre résidant. — M. Bouis (Jules) ayant réuni la majorité des suffrages, est désigné pour faire partie de la Société de pharmacie.

M. le secrétaire général fait savoir que des diplômes de membres correspondants du Collége de pharmacie de Barcelone lui ont été adressés de cette ville pour plusieurs membres de la Société.

La séance est levée à 3 heures.

Chronique.

— Par arrêté, en date du 26 août dernier, notre collaborateur, M. Nicklès a été nommé correspondant du ministère de l'instruction publique, dans la section des sciences.

— Le septième banquet annuel de la société des anciens internes et des internes en pharmacie des hôpitaux de Paris, aura lieu le samedi 18 décembre prochain, dans les salons de Véfour-Tavernier, au Palais-Royal. Les souscriptions devront être adressées, avant le 16 décembre, à M. Mayet, trésorier de la société, rue Saint-Marc-Feydeau, nº 9.

Bibliographie.

Traité pratique d'analyse chimique des eaux minérales, potables et économiques.

Par MM. Ossian Henry Père et Fils.

Il n'existe aucun livre qui traite spécialement et exclusivement de l'analyse des eaux minérales. Les notions qui s'y rapportent se trouvent disséminées dans les traités de chimie, et c'est avec beaucoup de peine que le pharmacien appelé chaque jour à exécuter l'analyse d'une nouvelle eau, trouve a se con-

Digitized by Google

duire et à se guider sûrement dans ce genre de recherches.

C'est donc une heureuse idée que d'avoir réuni en un corps de doctrines tout ce qui se rapporte à l'analyse chimique des eaux minérales. Mais l'exécution n'en pouvait être mieux remplie que par celui qui, depuis trente années, a cultivé sans relâche et d'une manière presque exclusive cette branche spéciale de nos connaissances. Aidé de son fils qui lui a été adjoint récemment comme chef des travaux chimiques de l'Académie de médecine, il a pu rassembler enfin tous ses matériaux et réaliser son rêve favori. Le livre que publient aujourd'hui MM. Henry père et fils sera d'une utilité incontestable non-seulement pour les pharmaciens, mais pour toutes les personnes qui s'occupent d'hydrologie.

La classification des eaux minérales forme l'objet du chapitre Ier. Elles s'y trouvent rangées en cinq classes d'après leur composition chimique : 1° *Salines;* 2° *Acidules carbonatées;* 3° *Alcalines;* 4° *Sulfureuses;* 5° *Ferrugineuses.* Cette classification est en effet celle qu'il convenait d'adopter dans un ouvrage où la chimie joue le rôle essentiel; mais il ne faut pas oublier qu'elle n'a rien d'absolu, et que souvent même elle sacrifie la propriété fondamentale des eaux aux exigences trop impérieuses de la méthode. C'est ainsi que la présence de l'acide carbonique libre exclut de la classe des eaux alcalines l'eau de Vichy qui s'y rattache par sa propriété essentielle, tandis qu'on voit figurer dans cette même classe l'eau de Plombières qui renferme à peine un demi-millième de matière minérale en dissolution. Mais les auteurs ont signalé eux-mêmes cet inconvénient, et ils n'ont présenté leur méthode que comme moyen d'envisager la composition chimique des eaux et de pouvoir les distinguer entre elles.

Dans le chapitre II, nous trouvons une revue des divers éléments qui minéralisent les eaux. C'est un résumé rapide dans lequel se trouvent exposées, d'une manière nette et précise, les propriétés caractéristiques des diverses substances auxquelles elles doivent leur vertu. Les auteurs s'occupent ensuite, dans le chapitre III de la formation des eaux minérales et des variations qu'elles éprouvent dans leur composition. Ils reconnaissent que ces variations sont la conséquence forcée de leur mode de

Digitized by Google

production au sein de la terre; mais, en ayant égard aux nombreuses observations qu'il leur a été donné de faire, ils affirment qu'elles sont légères et qu'elles affectent plutôt la proportion des divers principes que leur nature même.

Les deux chapitres suivants sont consacrés aux dépôts que forment les eaux minérales, ainsi qu'à l'examen des matières organiques et organisées qui croissent et se développent dans les eaux. Le nombre de ces dernières substances est aujourd'hui très-considérable; il n'est pas douteux qu'elles jouent un rôle important dans l'action particulière des eaux ; aussi ont-elles été l'objet d'un examen spécial et approfondi

Dans le chapitre VI, les auteurs traitent de la *thermalité* des eaux, sujet du plus haut intérêt qui a exercé pendant longtemps la sagacité des physiciens et des géologues, et qui est loin encore d'être épuisé aujourd'hui. Ils rappellent les diverses théories qui ont été successivement émises pour expliquer l'origine de cette chaleur souterraine, et regardent comme la plus probable celle que Laplace a imaginée en s'appuyant sur l'hypothèse du feu central, et qui a été fortifiée depuis par les observations de M. Boussingault. Discutant ensuite la nature même du calorique, ils réfutent par des expériences précises l'opinion de ceux qui attribuent à la chaleur naturelle des eaux minérales des propriétés complétement différentes de celles qui appartiennent à la chaleur qu'on peut leur communiquer artificiellement. Ils terminent en indiquant les moyens et appareils qui permettent de prendre aussi exactement que possible la température des eaux, et en donnant le tableau comparatif de ces températures pour les principales sources thermales.

Le chapitre VII est en quelque sorte une préparation aux deux chapitres suivants; il indique les précautions que l'on doit prendre dans le puisement des eaux que l'on destine à l'analyse. Rien n'est plus simple, en apparence, qu'un pareil puisement, et pourtant rien n'est plus difficile en réalité, quand on ne veut perdre aucun principe et qu'on veut avoir l'eau elle-même dans son plus grand état de pureté. Aussi les auteurs ont-ils donné une longue description des appareils qui permettent d'arriver à ce résultat : le dessin de ces appareils a été exécuté avec une grande netteté.

Digitized by Google

Les chapitres VIII et IX sont consacrés à l'analyse proprement dite et aux moyens de l'exécuter.

Dans un historique succinct et très-bien présenté, les auteurs commencent par rendre justice aux efforts qui ont été tentés dans cette direction par les chimistes qui se sont succédé jusqu'à nos jours. Ils rappellent les premiers essais de Libavius sur la proportion du résidu salin ; ceux de Van Helmont sur la présence de l'acide carbonique dans l'eau de Spa, et de Robert Boyle sur l'emploi des réactifs colorés. Ils montrent ensuite comment l'analyse s'est successivement perfectionnée entre les mains de Lavoisier, de Berthollet, de Fourcroy, de Guyton, de Gay-Lussac et de Thenard.

La marche générale qu'ils proposent pour l'analyse des eaux minérales peut se résumer en trois points distincts :

1° *Action sur les sens;* 2° *action exercée par les agents physiques;* 3° *action exercée par les agents chimiques.*

Dans l'étude par les agents physiques se trouvent compris : la densité, l'action de la chaleur avec ou sans intermède, l'action du vide barométrique et pneumatique, les phénomènes qui accompagnent la distillation, ceux que produit l'action de l'électricité, les caractères optiques du résidu d'évaporation, l'action des cristaux sur la lumière polarisée, action qui varie, comme on sait, suivant le système cristallin auquel ils appartiennent.

L'examen par les agents chimiques comporte l'action des corps simples et s'étend progressivement à celle de leurs acides, de leurs oxydes et de leurs sels. Ils comportent également l'action exercée par les matières organiques, et les auteurs insistent sur l'importance que peut avoir l'action dissolvante de certains liquides organiques, tels que l'alcool, l'éther, le chloroforme, pour isoler et faire reconnaître des composés qu'on ne retrouverait qu'à l'état d'éléments par les méthodes ordinaires. Ils indiquent d'ailleurs les moyens les plus accrédités pour donner aux réactifs une pureté complète et pour ainsi dire absolue.

Ayant ainsi réglé la marche générale, les auteurs montrent comment elle peut se modifier et se simplifier selon les divers cas qu'on a à examiner. C'est ainsi qu'ils arrivent à l'analyse spéciale des cinq espèces d'eaux dont nous avons parlé. Ils

Digitized by Google

passent en revue les principes solides, liquides ou gazeux que chacune d'elles renferme, montrent comment on peut les reconnaître à l'aide de réactifs appropriés, et terminent par l'indication plus sensible des caractères chimiques qui ont servi de base à leur classification.

Parmi les questions qui se rattachent à l'analyse des eaux minérales, il en est une très-délicate qui a donné lieu, dans l'ouvrage de MM. Henry, à une longue et intéressante discussion. Lorsqu'on évapore une eau minérale, il y a tout lieu de croire qu'il s'établit des réactions, des échanges d'acides et de bases qui font que les sels trouvés comme résidus ne sont pas ceux qui existaient primitivement dans l'eau. D'un autre côté, lorsqu'on traite directement l'eau minérale par les réactifs, on obtient la proportion exacte de chlore, d'acide sulfurique, de chaux, de magnésie, etc...; mais on n'apprend rien sur l'ordre dans lequel ces divers éléments se trouvent combinés.

Préoccupés de la première circonstance, la plupart des chimistes actuels se contentent du dosage indiqué par la seconde, et c'est par des considérations théoriques plus ou moins exactes qu'ils groupent ensuite les éléments trouvés, de manière à reconstituer l'eau dans l'état probable où elle se trouvait avant l'analyse.

Une pareille méthode est bonne sans doute et peut toujours être employée utilement. Mais MM. Henry ne trouvent pas qu'elle soit suffisante dans tous les cas, et ils la regardent d'ailleurs comme peu propre à éclairer le médecin sur la nature et les véritables propriétés de l'eau qu'ils prescrivent. Sans doute, c'est quelque chose que de savoir qu'une eau renferme de la soude et de la chaux, de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique. C'est quelque chose encore que de savoir que ces quatre substances se trouvent dans les proportions convenables pour former, soit du bicarbonate de soude et du sulfate de chaux, soit du bicarbonate de chaux et du sulfate de soude. Mais il est visible que les propriétés de l'eau ne seront pas les mêmes, suivant que les éléments seront groupés de telle ou telle façon : c'est donc la combinaison elle-même qu'il faut tâcher de saisir et non les éléments qui la constituent.

C'est ici, disent MM. Henry, que l'emploi de l'alcool peut

Digitized by Google

être utile et avantageux. Après avoir séparé par la magnésie pure et récemment calcinée tous les carbonates terreux que l'eau peut contenir, on la concentre très-modérément, de manière à ne pas arriver au terme où l'on peut supposer que se font les échanges de base, et on y verse une quantité convenable d'alcool à 35°. Certains sels, tels que les sulfates, se précipitent lentement et cristallisent sur le verre; d'autres, tels que les chlorures, iodures, etc., restent au contraire en dissolution.

Nous n'avons rien à dire contre cette méthode d'analyse, si ce n'est qu'elle n'offre rien d'absolu, et que suivant le degré de concentration de l'eau, suivant la proportion d'alcool ajouté, il pourra y avoir soit une certaine quantité de chlorures déposés avec les sulfates, soit une certaine quantité de sulfates restés en dissolution avec les chlorures. Nous reconnaissons toutefois qu'elle n'est pas radicale comme la première, et que si elle n'opère pas une séparation complète des matériaux salins, elle a du moins de grandes chances pour n'en pas changer l'ordre de combinaison. Sous ce rapport, elle peut fournir des indications très-précieuses sur la véritable nature de ces matériaux, et c'est pourquoi nous félicitons MM. Henry du développement qu'ils lui ont donné et de la réserve qu'ils ont mise à ne la présenter que comme un moyen de contrôle souvent utile et quelquefois nécessaire.

Les auteurs n'ont pas voulu terminer ce qui se rapporte à l'analyse des eaux minérales sans parler de l'analyse volumétrique qui est en si grand honneur aujourd'hui, et qui rend chaque jour de si grands services par la rapidité comme par l'exactitude de ses indications. Ils ont consacré près de cinquante pages à ce sujet important : le résumé qu'ils ont donné des appareils et du manuel des opérations est aussi clair et aussi parfait qu'on puisse le désirer.

Le chapitre X renferme des détails pleins d'intérêt sur l'aménagement des sources minérales, la distribution dans les établissements thermaux, le chauffage et le refroidissement des eaux de même que sur leur conservation et sur leur expédition.

Indépendamment de l'intérêt que ces renseignements peuvent avoir pour le pharmacien, il est bon qu'il les possède pour

Digitized by Google

pouvoir répondre aux questions qui lui sont journellement posées. Il est bon qu'il sache que, faute de prendre les précautions convenables, certaines eaux sulfureuses peuvent perdre les deux tiers de leur soufre dans un parcours de peu d'étendue; que les eaux qui n'ont pas un degré de chaleur suffisant pour l'emploi peuvent y être amenées par des moyens rapides et sûrs, et qu'on peut ainsi élever 300 litres d'eau à $+ 35°$ en moins de cinq minutes. Il est bon qu'il connaisse également les conditions essentielles au transport et à la conservation des eaux. C'est ainsi qu'il pourra se rendre compte des altérations malheureusement trop fréquentes qu'elles présentent et qui font que le soufre, par exemple, apparaît dans des eaux qui n'en devraient pas contenir, tandis qu'il a presque complétement disparu dans d'autres où il devrait exister.

Dans le chapitre XI, les auteurs décrivent les salles d'inhalation, les étuves, les buvettes.

C'est une médication toute nouvelle que celle qui consiste à administrer les eaux sous forme d'atmosphère ou de pluie minérale. Quoique les éléments qui les minéralisent soient fixes par eux-mêmes, au moins pour la plupart d'entre eux, on comprend qu'ils puissent être entraînés mécaniquement par les vapeurs qui se dégagent de leur sein. On comprend en outre que l'état de division où ils se trouvent les rende très-propres à l'inhalation pulmonaire, et qu'ils puissent ainsi produire des effets qu'on attendrait vainement de leur solution à l'état liquide. C'est donc une bonne idée que d'avoir cherché à tirer parti de cette circonstance, qu'on pourrait appeler anormale, et qui cependant se produit normalement dans la volatilisation des eaux. MM. Henry ont donné une description très-détaillée de la salle de Pierrefonds, où le système est en pleine activité, et où on paraît recueillir déjà de très-bons résultats de son emploi. L'analyse de ces atmosphères minérales se fait très-facilement en suivant la marche d'ailleurs très-bien tracée qu'ils indiquent, et qu'on peut appliquer avec le même succès aux étuves naturelles.

A côté des eaux minérales qui renferment des matériaux assez nombreux ou assez actifs pour être employées aux usages médicaux, il est d'autres eaux que leur composition rend pro-

Digitized by Google

pres aux usages économiques, et que les auteurs ont cru devoir examiner également dans un chapitre spécial, qui est le chapitre XII. Nous trouvons ici les renseignements les plus précieux au point de vue de l'hygiène sur les eaux potables, sur les eaux de pluie, de sources ou de rivières. Le drainage appliqué à l'agriculture, les irrigations, l'assainissement des grandes villes sont autant de questions qui se rattachent au même sujet et que les auteurs ont traitées avec le plus grand soin. Le chapitre se termine par une description très-détaillée de l'hydrotimétrie qui jouit d'une si grande faveur depuis que MM. Boutron et Boudet en ont fait connaître les précieux avantages.

Dans le chapitre XIII, qui est le dernier de l'ouvrage, les auteurs donnent le moyen d'imiter la nature et de fabriquer artificiellement les eaux minérales. Tous les détails qui se rapportent à cette fabrication sont relatés avec beaucoup de soin. Les appareils de MM. Planche, Savaresse, Ozouf, Gaffard, ceux de Genève, de Bramah sont reproduits fidèlement avec le manuel opératoire que nécessitent la mise en bouteille et le bouchage des eaux. Ils examinent ensuite les diverses espèces de vases siphoïdes répandus dans le commerce, et signalent les avantages et les inconvénients présentés par chacun d'eux. Enfin, ils discutent la valeur des eaux minérales artificielles, et cherchent à expliquer pourquoi ces eaux qui ont eu leur moment de vogue, perdent tous les jours la faveur dont elles ont joui pendant longues années.

Tel est le résumé rapide des treize chapitres qui composent l'ouvrage de MM. Henry. Ajoutons, en terminant, que cet ouvrage se recommande par deux points très-importants et trop souvent négligés : 1° par les planches très-nombreuse qui accompagnent le texte et qui ont été exécutées avec le plus grand soin ; 2° par les renvois bibliographiques qui sont placés au bas de chaque page, et qui permettent de recourir très-facilement aux divers ouvrages où les auteurs ont puisé leurs citations.

H. Buignet.

Digitized by Google

Revue Médicale.

De l'emploi de l'électricité comme moyen d'extraire les dents sans douleurs. — Traitement de la phthisie pulmonaire par les hypophosphites alcalins; par M. A. Dechambre. — *Action de l'huile de foie de morue dans les maladies de poitrine;* par le docteur Smith. — *Application de vésicatoires sur le col de l'utérus;* procédé de M. Robert Johns. — *Formules diverses contre la dyspepsie, la blennorrhagie, le coryza, la migraine, l'otite, les cors.*

De l'emploi de l'électricité comme moyen d'extraire les dents sans douleurs.

Dans l'histoire de toute découverte médicale, il y a ordinairement trois époques : une première d'enthousiasme, une seconde de contradiction, une troisième de jugement ou de vérité. Les Américains en sont encore à la première relativement à l'invention de leur compatriote, M. Francis ; la France et l'Angleterre ont sauté à pieds joints par-dessus la première pour arriver d'emblée à la seconde. La troisième ne peut se faire attendre longtemps.

Voici d'abord comment il est rendu compte du procédé du dentiste américain dans le rapport du sous-comité des sciences et arts de l'institut de Pensylvanie :

« Le forceps étant mis en rapport par un conducteur flexible avec un des pôles (préférablement le pôle négatif) d'une machine électro-magnétique ordinaire, pendant que le patient tient à la main la poignée en métal de l'autre réophore, et le forceps étant posé sur la dent à extraire, un courant électrique continu traverse à la fois l'instrument et le corps du patient. Mais il faut avoir soin de régler avant l'opération l'intensité du courant. A

Digitized by Google

cet effet, on fait tenir au patient d'une main le forceps, de l'autre la poignée métallique, et l'on fait avancer l'échelle graduée que porte la machine jusqu'à ce qu'il ait une perception distincte du courant. Ce degré est suffisant pour obtenir l'effet désiré, et l'on ne doit pas se servir d'un courant plus fort. On ne doit même le faire passer au travers de la dent qu'au moment de l'extraction. » (*Art dentaire.*)

Le comité s'est déclaré très-satisfait des expériences qui ont été faites, au nombre de 164; dans la majorité des cas, en effet, l'extraction sous l'influence électrique n'a pas causé la moindre douleur.

On doit déjà aux dentistes américains l'admirable découverte de l'anesthésie générale par des inhalations de vapeurs stupéfiantes ; c'en était assez pour qu'une semblable communication fût prise au sérieux, et le procédé a été expérimenté à Paris par un assez grand nombre de chirurgiens et de dentistes. MM. Prétence et Magistot parmi ces derniers, MM. Velpeau, Robert et Nélaton ont déjà fait connaître quelques-uns des résultats obtenus par eux, et ces expériences ont été l'objet d'une courte discussion à l'Académie de médecine dans la séance du 12 obtobre. Nous avons déjà fait pressentir qu'elles ne sont pas suffisantes pour résoudre la question. La plupart des malades ont senti une douleur assez vive au moment où le courant électrique a été établi ; chez quelques-uns il y a eu absence totale de douleur pendant l'opération ; mais d'autres ont éprouvé deux douleurs au lieu d'une et perçu très-distinctement et successivement la douleur galvanique et la douleur de l'opération. Ces faits sont, du reste, assez d'accord avec ceux mentionnés par le sous-comité de l'institut de Pensylvanie, qui ne réclame le bénéfice de l'anesthésie que pour la majorité des cas.

La même question vient d'être sérieusement discutée dans une séance du Collége des dentistes de Londres, dont la *Gazette hebdomadaire* nous a rendu compte. Le public était fort nombreux ; les médecins et les savants y étaient en nombre. L'opinion générale n'a pas été favorable à l'efficacité du nouveau procédé.

Que conclure de ces assertions différentes? Nous l'avons dit, la découverte traverse la période de contradictions, sachons at-

Digitized by Google

tendre que la lumière se fasse. Nous la ferons connaître à nos lecteurs aussitôt qu'elle nous sera parvenue.

Traitement de la phthisie pulmonaire par les hypophosphites alcalins. — Nouvelles expériences; par M. A. Dechambre. (*Gaz. Hebdomadaire*, nos 34 à 40.)

Nous avons exposé dans ce journal (février 1858) le résultat des essais auxquels nous nous sommes livré pour apprécier l'action de ces substances dans la phthisie pulmonaire. Les conclusions auxquelles a été conduit l'auteur des nouvelles expériences ne diffèrent pas sensiblement de celles auxquelles nous sommes arrivé nous-même.

Le passage suivant, extrait du travail de M. Dechambre, nous montre dans quelle disposition d'esprit il a abordé son sujet et dans quelles conditions rigoureuses d'observation il s'est placé :

« Nous avons l'honneur de connaître particulièrement M. Churchill ; sa conviction profonde, l'honorabilité de son caractère, nous ont interdit tout d'abord de traiter ses affirmations avec l'irrévérence qui accueille d'ordinaire, trop justement, les inventeurs de *spécifiques*, les guérisseurs de l'incurabilité. A nos yeux, il valait la peine d'expérimenter. Mais d'un autre côté, aux résultats trop souvent défavorables qu'alléguaient les expérimentateurs, notre confrère opposait, ou l'existence de complications non justiciables du remède, ou le remède lui-même comme mal préparé. Dans ces circonstances, nous avons pris le parti d'asseoir notre jugement sur l'observation des malades traités par M. Churchill, recevant leurs médicaments des mains de M. Churchill, ou se les procurant dans les officines préférées par M. Churchill. Notre confrère s'est prêté de la meilleure grâce du monde à notre désir, et a bien voulu nous envoyer quinze des sujets traités par lui au dispensaire, avec les observations rédigées de sa main ou sous sa dictée. Trois de ces malades ne sont pas revenus (1) ; mais nous avons pu examiner les

---

(1) Ni au dispensaire ni à notre domicile.

Digitized by Google

douze autres à plusieurs reprises. Chaque fois qu'ils se présentaient dans notre cabinet, ils étaient porteurs d'une note dans laquelle M. Churchill avait consigné, *le jour même ou les jours précédents*, le résultat de son examen. Nous placions à côté de ces indications les données fournies par notre examen personnel, en ne faisant porter l'exploration que sur les points essentiels, afin de rendre la comparaison plus facile, et c'est le résultat de ces observations y énoncées que nous nous proposons de mettre sous les yeux du public médical. »

Après avoir rempli scrupuleusement le programme qu'il avait ainsi arrêté, M. Dechambre termine par la conclusion suivante:

« Des douze observations dont on vient de lire l'exposé, il en est deux dans lesquelles j'avais cru pouvoir mettre en doute, dès mon premier examen, l'existence de la phthisie tuberculeuse, du moins comme principe des accidents locaux ou généraux dont il s'agissait d'apprécier la marche ultérieure. Dans l'un de ces deux cas, l'état général s'était amélioré et l'état local était resté stationnaire au bout de quatre mois d'observation; dans l'autre, tous les accidents avaient disparu encore au bout de quatre mois. Restent dix cas qu'on peut rattacher, avec toute apparence de certitude, à la phthisie tuberculeuse. Sur ce nombre, une seule fois l'état local était amendé au bout de quatre mois et demi; une fois il était resté stationnaire au bout de quatre mois; huit fois il s'était aggravé au bout de quatre mois, deux mois, trois mois, cinq mois, quatre mois, trois mois et demi, quatre mois et demi et trois mois et demi. Quant à ce qui concerne l'état général, cinq fois il ne s'est opéré aucun changement appréciable, quatre fois il y a eu aggravation. Dans deux de ces derniers cas, il est vrai, la note de M. Churchill ne faisait pas mention de l'état général; mais je me suis assuré par mes yeux que cet état était loin de s'être amélioré.

» D'après ces résultats, il m'est impossible d'attribuer à la méthode de traitement employée par M. Churchill aucune influence sur la marche des tubercules; car on sait bien que, dans cette affection, même en l'absence de tout traitement, la désorganisation des poumons est loin d'être continue; que, bien au contraire, l'évolution du tubercule présente le plus souvent des temps d'arrêt pendant lesquels diminuent ou disparaissent les

Digitized by Google

râles dus à l'engouement du tissu ou à la sécrétion du produit liquide. C'est un point sur lequel a naguère insisté M. Austin Flint dans l'*American journal of medical sciences* (janvier 1858). Quant à l'influence du traitement sur la santé générale, notamment sur l'embonpoint ainsi que sur certains symptômes de l'affection thoracique, tels que la toux, l'étouffement, je dois dire qu'elle m'a paru assez sensible. Néanmoins je n'oserais asseoir mon opinion sur ce petit nombre de faits, et, en tout cas, je ne pourrais voir dans ce résultat rien de *spécifique*. Beaucoup de médicaments, mais surtout l'huile de foie de morue, quand les phthisiques y ont recours pour la première fois, ont souvent pour effet de ramener l'embonpoint, quelques forces, de diminuer même la toux et l'expectoration, ce qui n'empêche pas l'affection tuberculeuse, un instant endormie, de se réveiller et de reprendre son travail de destruction.

» A cet égard, je dois dire que je n'entends pas préjuger le fait définitif des douze malades dont on a lu l'histoire. J'ai dit leur situation au moment de mon premier examen, puis leur situation présente. Il ne dépendra pas de moi que la suite de ces observations ne soit donnée dans ce journal. »

Action de l'huile de foie de morue dans les maladies de poitrine; par le docteur Smith.

Le docteur Smith a lu à la Société de médecine de Londres, dans la séance du 31 octobre 1857, un mémoire sur l'action de l'huile de foie de morue dans les maladies de poitrine. En voici les conclusions :

L'huile de foie de morue ni les graisses d'aucune sorte ne guérissent la phthisie.

Les cas où l'huile de foie de morue arrête la maladie sont très-rares.

Habituellement la phthisie suit son cours, et elle est aujourd'hui aussi fatale qu'avant l'introduction de l'huile de foie de morue ; cependant la marche de l'affection est retardée dans la moitié des cas environ.

Digitized by Google

L'huile fortifie et restaure le malade, mais la phthisie n'en chemine pas moins, quoique lentement.

Quand l'huile n'est pas supportée, c'est principalement à cause de son influence sur les organes digestifs.

Quand elle réussit, c'est surtout en améliorant la nutrition; cependant, dans beaucoup de cas, les malades lui attribuent une action sur les organes respiratoires.

Cette influence locale s'exerce surtout sur le pharynx et les muqueuses pulmonaires.

L'huile agit presque entièrement comme corps gras; elle restitue à l'organisme un élément qui lui fait défaut.

Elle ne présente aucun avantage sur les graisses alimentaires; elle peut, comme celles-ci, être prise ou rejetée.

Il y a beaucoup d'individus pour qui l'huile est nuisible; on ne doit pas la prescrire sans discernement.

L'huile de foie de morue est un aliment et non un médicament. Il ne faut pas permettre la confusion entre ces deux sortes d'agents.

Enfin, l'huile ne touche pas à l'essence de la maladie; mais l'amélioration très-notable qu'elle y apporte prouve l'importance de la graisse dans l'économie animale.

(*Gaz. médic. de Paris*, 28 octobre 1858.)

Procédé de M. Robert Johns *pour l'application de vésicatoires sur le col de l'utérus.*

Les vésicatoires ont rendu de si grands services dans le traitement des névralgies que plusieurs médecins, parmi lesquels MM. Benett et Aran, ont eu l'idée d'appliquer cette médication à certaines affections douloureuses de la matrice. La situation de l'organe oppose des difficultés que l'emploi du spéculum ne lève pas complétement, celle entre autres de maintenir l'agent vésicant pendant le temps nécessaire à l'action des cantharides, sans que celle-ci puisse s'étendre aux parties voisines. Sous ce rapport, le mode suivant de M. Robert Johns nous paraît heureusement conçu :

« Le col de l'utérus est mis à découvert au moyen d'un spé-

Digitized by Google

culum. On essuie avec soin les mucosités, puis on badigeonne le col avec un pinceau de poils de chameau trempé dans une solution concentrée de cantharides par l'éther sulfurique, mêlée avec une solution de gutta-percha dans le chloroforme, dans la proportion de deux parties de la première pour une de la seconde. On passe le pinceau deux ou trois fois, suivant l'effet produit ou les sensations de la patiente. Quelques jours après, on pratique des injections d'eau froide, et des attouchements avec une solution de nitrate d'argent. Un peu de chaleur est produite, la douleur est insignifiante. Jamais de strangurie. Au sixième jour, on peut recommencer. »

(*The Dublin Quarterly Journal* et *Gaz. médic. de Paris*, 16 octobre 1858.)

Formules contre la dyspepsie cardialgique; par M. Gendrin.

Elixir tonique.

	gr.
Pr. Eau distillée de menthe. . .	250
Extrait de cascarille.	5
Extrait d'absinthe.	5
Extrait de gentiane.	5
Extrait de myrrhe.	5
Feuilles sèches de camomille.	6
Écorces d'oranges amères. .	10
Sous-carbonate de potasse. .	15

Triturez ensemble ; faites macérer ensuite pendant deux jours ; passez et filtrez. Prendre une cuillerée à café dans un demi-verre d'eau, un quart d'heure avant le repas.

Dans le cas où il existe de la pneumatose stomacale, circonstance fréquente chez les femmes, M. Gendrin prescrit de préférence une poudre composée ainsi :

	gr.
Pr. Poudre d'yeux d'écrevisse. . .	10
Sous-nitrate de bismuth. . . .	6
Poudre de fèves de St-Ignace.	2

Digitized by Google

Mêlez et divisez en trente-six doses.

Prendre un paquet, enveloppé dans du pain azyme, un quart d'heure avant les repas, qui doivent être composés spécialement de viandes grillées ou rôties, de soupes grasses, etc.

(*Bull. gén. de thérap.*, 15 octobre 1858.)

De l'emploi du sous-nitrate de bismuth dans le traitement de la blennorrhée; par le docteur Émile Caby.

La première condition pour le succès de ce traitement est la cessation complète de l'état aigu et de la douleur. Mais on sait que c'est surtout dans ces conditions de bénignité apparente que les écoulements des organes sexuels présentent le plus de résistance à la guérison, et il est cependant d'autant plus nécessaire de les supprimer qu'ils conservent encore habituellement leur propriété contagieuse.

L'injection avec le sel de bismuth dans les écoulements chroniques de l'urètre, s'administre comme toutes les autres injections; seulement, comme il n'est pas soluble, il faut avoir soin d'agiter la bouteille au moment de faire usage du liquide. On verse la quantité nécessaire dans la seringue, et on pousse l'injection dans le canal; puis on le maintient pendant deux ou trois minutes, de façon qu'elle dépose la plus grande quantité possible de sous-nitrate sur les parois urétrales. Après ce temps, on laisse écouler le surplus.

Au début, trois injections par jour sont nécessaires; dès que l'écoulement diminue, deux suffisent; puis, quand il est tari, il est bon que le malade continue pendant quelques jours à faire une injection, le soir en se couchant, afin de prévenir toute récidive.

L'auteur fait mettre 30 grammes de sous-nitrate de bismuth pour 200 grammes d'eau de roses; mais cette formule n'est pas invariable, et la dose de bismuth peut être augmentée ou diminuée si on le juge convenable.

(*Bull. gén. de thérap.*, 15 septembre 1858.)



Digitized by Google

Opiat anti-blénorrhagique; par M. Caby.

Associé au baume de copahu et au poivre cubèbe, le sous-nitrate de bismuth neutralise les effets irritants que produisent d'habitude ces médicaments sur tout l'appareil digestif, ce qui, par cela même, rend leur emploi si difficile. Cette pratique est habituelle dans le service de M. Delamorlière à Saint-Lazare où M. Caby en a observé les bons effets.

Voici la formule proposée par ce dernier dans sa *thèse inaugurale :*

Pr. Baume de copahu.	ãã 30 gr.
Poivre de cubèbe en poudre.	
Sous-nitrate de bismuth	
Essence de menthe q. s. pour aromatiser.	

Que le mélange soit fait très-exactement. En prendre de 8 à 16 grammes par jour dans des pains azymes.

Poudre contre le coryza chronique; par M. Soubrier.

	gr.
Sous-nitrate de bismuth.	4
Poudre de réglisse.	8

Ajoutez selon les indications :

Iodure de soufre.	0,30

(*Moniteur des hôpitaux.*)

Liqueur contre la migraine; par M. le docteur Jung.

	gr.
Acétate de morphine.	0,25
Eau distillée de laurier cerise.	5,00
Acide prussique.	10 gouttes.

Faites dissoudre l'acétate à l'aide de quelques gouttes d'acide

acétique. On prend dix gouttes de ce mélange, cinq gouttes seulement pour les femmes très-excitables, et une quantité égale d'eau, et on aspire fortement ce liquide par la narine correspondante au côté affecté, en ayant soin de boucher l'autre narine. On éprouve une sensation de froid dans la narine, et la douleur frontale cesse aussitôt pour ne plus reparaître. Le coryza est une contre-indication à l'emploi de ce moyen.

(*Moniteur des hôpitaux.*)

Lavement contre l'otite; par M. Trousseau.

Extrait alcoolique de belladone.	1 gr.
Eau.	q. s.
Baume tranquille.	5 gr.

Agitez ce mélange avant d'en faire usage. On l'introduit avec du coton dans le conduit auditif externe.

(*Moniteur des hôpitaux.*)

Guérison des cors par la teinture d'iode.

Les docteurs Varges et Wagner ont observé que les cors les plus invétérés guérissent en peu de temps, quand on a eu le soin de les toucher trois ou quatre fois par jour avec un pinceau imbibé de teinture d'iode. Si le mal est situé entre les orteils, il suffit d'y déposer un petit linge trempé dans un mélange de teinture d'iode et de glycérine.

(*Zeitung für medic. und chirurg.*, et *France médicale*, 9 octobre 1858.)

Vigla.

Revue des travaux de Chimie publiés à l'Étranger.

(*Notes prises au Congrès scientifique de Carlsruhe.*)

Fer réduit par l'hydrogène et fer en poudre; par

Digitized by Google

M. Magnus. — Depuis quelque temps, on trouve dans le commerce allemand une poudre de fer extrêmement subtile et que des droguistes peu scrupuleux vendent à leur clientèle sous le nom de fer réduit par l'hydrogène. Cette poudre de fer vient du Tyrol où elle est fabriquée en grand par voie mécanique, et, à ce qu'il paraît, avec des limes très-fines.

On peut douter que ses propriétés thérapeutiques soient identiques avec celles du fer réduit; en tout cas, elle ne s'enflamme pas spontanément à l'air. Cependant, elle est très-combustible, ainsi que le prouve l'expérience suivante que M. Magnus a faite séance tenante. Quand on approche un corps enflammé de cette limaille du Tyrol, elle ne prend pas feu, mais elle brûle facilement lorsqu'on l'a préalablement suspendue aux pôles d'un aimant. C'est une très-jolie expérience de cours facile à réaliser; pour cela, on approche l'aimant de la limaille, celle-ci s'attache aux pôles et prend la forme de barbes, qui se détachent en partie par l'agitation; lorsqu'on en approche une allumette enflammée, le feu se gagne aussitôt et se propage rapidement, et quand ensuite on secoue l'aimant, il s'en détache une multitude d'étincelles provenant des particules de fer qui brûlent.

Sur un dissolvant de la fibre ligneuse; par M. Schlossberger. — En voulant faire filtrer, à travers du coton, une dissolution ammoniacale d'hyposulfate de cuivre basique S^2O^5, $4CuO$, un chimiste suisse, M. Schweitzer, vit le coton se dissoudre.

Étudiant le phénomène, ce chimiste reconnut bientôt que l'opération réussit tout aussi bien avec du sulfate de cuivre basique dissous dans l'ammoniaque.

Le réactif employé en quantité suffisante, détermine le gonflement des fibres qui se transforment en une masse mucilagineuse lorsqu'on agite avec une baguette. Un excédant de réactif dissout le tout; l'acide chlorhydrique précipite la liqueur, le précipité est blanc, sa composition centésimale ne paraît pas différer de celle de la cellulose, il brunit au contact de l'iode.

Le papier et les fibres textiles du lin sont également solubles dans ce réactif. La soie s'y dissout plus promptement encore

Digitized by Google

que le coton ; la laine n'est soluble qu'à l'aide de la chaleur. Les cheveux en sont simplement désorganisés et n'abandonnent au réactif qu'une partie de leur substance. Une membrane de vessie s'y dissout très-lentement ; mais, contre toute attente, la fécule y est insoluble.

Voilà les faits constatés par M. Schweitzer ; M. Schlossberger y ajoute ce qui suit et ce qui a fait l'objet d'une leçon qu'il a faite au congrès : Le dissolvant le plus actif est celui qui contient le plus d'oxyde de cuivre ; la présence des acides n'y est d'aucune utilité, attendu que ces acides précipitent la dissolution de cellulose ; d'autres substances se comportent de même, et notamment les sels, le sucre et les mucilages.

Ainsi, cette dissolution est précipitable même par le sulfate de cuivre ; elle l'est également par la dissolution concentrée d'un sel alcalin, ou de miel, de dextrine, ou encore de mucilage de gomme arabique. Dans chacun de ces cas, la cellulose précipitée est sans trace d'organisation ou de cristallisation ; de plus, elle est insoluble dans l'eau, ne bleuit par l'iode qu'autant qu'on ajoute de l'acide sulfurique.

La dissolution de cellulose ne donne pas lieu à du protoxyde de cuivre lorsqu'on la fait bouillir, pas même lorsqu'on ajoute du réactif Frommherz.

La pyroxyline est insoluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, la fécule de pomme de terre y gonfle simplement ; l'inuline se dissout facilement. La chitine est insoluble, de même la conchyoline, les écailles d'ichthyose, la membrane des cellules du ferment ; la cellulose des ascidies ne s'y dissout que faiblement.

L'éther et le chloroforme sont sans action sur la dissolution ; l'alcool la précipite.

La soie est également soluble dans l'*oxyde de nickel ammoniacal* NiO, AzH^3, seulement la dissolution est d'un brun jaunâtre, tandis que celle à base d'oxyde de cuivre est d'un beau bleu. Le sucre, la gomme, les substances salines ne précipitent pas cette dernière.

La cellulose est complétement insoluble dans le réactif à base d'oxyde de nickel ammoniacal.

Digitized by Google

Sur le principe vésicant du Ranunculus sceleratus; par M. Erdmann. — Ce principe se présente sous la forme d'une huile âcre qui, à la longue, se transforme en une masse blanche composée d'anémonine et d'acide anémonique. Cette transformation s'opère dans la plante même lorsqu'on la soumet à la dessiccation; aussi le végétal perd-il, par là, toute son âcreté.

Action de quelques sels métalliques sur le ligneux par le même. — On conserve habituellement le bois, et notamment les traverses de chemin de fer, en les imprégnant de certaines dissolutions métalliques, et, entre autres, de dissolution de sulfate de cuivre; c'est que ce sulfate forme avec le bois une espèce de combinaison qui paraît assez intime pour résister à l'action de l'eau; du bois ainsi préparé peut, en effet, être plongé dans l'eau sans lui abandonner du cuivre. Or c'est ce qui n'a pas lieu lorsqu'à la place du bois tel qu'il se présente, on emploie du bois purifié, c'est-à-dire de la cellulose. Imbibée de sulfate de cuivre, la cellulose se colore sans doute, mais elle abandonne au moindre lavage à l'eau, le sulfate qu'elle avait paru fixer.

En examinant ce fait de plus près, on reconnut que pour que le bois soit capable de fixer le sulfate de cuivre, il faut qu'il soit *résineux*. De plus on a reconnu que des dissolutions faibles de sulfate de cuivre enlèvent des substances azotées au bois.

Solubilité du sulfate de baryte; par le même. — Le sulfate de baryte est l'un des sels sur lesquels l'eau a le moins d'action, mais si ce sulfate est insoluble dans l'eau pure, il y devient soluble lorsque cette dernière contient de l'azotate d'ammoniaque; une dissolution concentrée de ce sel, en dissout même des proportions considérables.

Sur l'ozone; par MM. de Babo, Bunsen, Magnus. — M. de Babo, professeur de physique à l'université de Fribourg en Bris-

Digitized by Google

gau fait fonctionner devant la section un appareil pour préparer l'ozone. Cet appareil dans lequel l'ozone s'obtient par la combustion du phosphore, permet de dépouiller le gaz de l'acide phosphoreux dont il est ordinairement souillé. On arrive à ce résultat en lavant le gaz avec de l'acide chromique. Cet acide ne se borne pas à oxyder l'acide phosphoreux, mais ainsi que l'ont déjà reconnu MM. Bunsen et Baumert, il enrichit l'ozone, car, après le lavage, on est étonné d'avoir plus d'ozone qu'auparavant, évidemment parce que le fait de l'oxydation de l'acide phosphoreux est lui-même une cause d'ozonisation.

M. de Babo a réussi à dessécher l'ozone au point de l'obtenir à l'état anhydre, d'où il suit que ce gaz, ou du moins cette espèce particulière d'ozone ne peut être confondue avec l'ozone hydrogéné (HO^3), découvert par M. Baumert.

MM. Bunsen et Magnus, qui ont pris, l'un après l'autre, la parole à cette occasion, sont d'avis qu'il faut admettre deux espèces d'ozone, l'une pouvant être considérée comme de l'oxygène allotropique, l'autre comme une combinaison hydrogénée.

Cette obscure question de la nature de l'ozone a fait un pas considérable dans l'une des séances subséquentes, ainsi qu'on le peut voir par l'article suivant.

Deux espèces d'ozone, trois espèces d'oxygène; par M. Schœnbein. — Le chimiste bâlois qui, comme il le dit lui-même, s'occupe depuis plus de vingt ans de l'étude de l'oxygène, nous montre par cela même qu'on peut se faire un beau nom dans la science tout en ne s'attachant qu'à un seul corps.

M. Schœnbein commença par nous annoncer l'existence de trois espèces d'oxygène ; l'une, c'est l'oxygène ordinaire, c'est celui que nous respirons dans l'air. Les deux autres espèces d'oxygène sont deux espèces d'ozone qui sont entre elles comme les deux espèces d'électricité. C'est qu'en effet, on régénère de l'oxygène ordinaire dès qu'on met ces deux espèces d'ozone en présence, et, au contraire, on détruit l'oxygène ordinaire dès que, par une action chimique donnée, on lui enlève l'une des deux modifications allotropiques qui le composent.

Cette tendance de la part de ces deux modifications, à pro-

Digitized by Google

duire de l'oxygène ordinaire, explique certains effets appelés *catalytiques* jusque-là, et dont on ne savait se rendre compte : ainsi le peroxyde de baryum et l'eau oxygénée rendue acide par de l'acide nitrique. se décomposent réciproquement en donnant lieu à de l'eau, de l'oxyde de baryum et de l'oxygène ordinaire ; dans les mêmes circonstances, le permanganate de potasse est réduit en oxyde manganique, l'acide chromique devient de l'oxyde de chrome ; c'est-à-dire, ces composés se désoxydent en présence d'une abondante source d'oxygène , et précisément au contact de cette espèce particulière d'oxygène, de l'ozone en un mot, dont le pouvoir comburant va jusqu'à oxyder directement les corps les moins oxydables, tel que l'azote qui, comme on sait, est transformé directement en acide nitrique sous l'influence de l'ozone.

Ces effets si contradictoires s'expliquent par ce que nous avons dit plus haut ; une combinaison fortement oxygénée peut se défaire en présence d'un composé riche en oxygène, toutes les fois que l'un de ces composés renferme de l'oxygène qu'on peut appeler *positif* et que l'autre contient de l'oxygène *négatif.* Le résultat de cette décomposition est l'oxygène ordinaire ou *neutre.*

C'est d'ailleurs ce qui arrive lorsqu'on traite de l'ozone obtenu avec le phosphore par de l'eau oxygénée, le produit n'est que de l'eau pure et de l'oxygène ordinaire.

Donc, pour que l'ozone ou oxygène naissant, obtenu avec le phosphore, se comporte comme un oxydant énergique, il faut qu'il ne soit pas en présence de l'oxygène naissant de l'eau oxygénée.

De même qu'un acide perd ses propriétés acides en présence d'une base et réciproquement, de même aussi l'ozone affecté du signe + par exemple, perd ses propriétés oxydantes en présence de l'ozone affecté du signe —.

Sur l'hydrogène silicé; par M. WOEHLER. — Ce composé spontanément inflammable, a été découvert par MM. Woehler et Buff. M. Woehler en a fait voir en séance les propriétés les plus saillantes. La manière de le préparer ne diffère pas du procédé général de préparation des combinaisons gazeuses de

Digitized by Google

l'hydrogène; on prend un siliciure dont le métal décompose l'eau, et on le met en présence d'un acide étendu d'eau; le siliciure employé par M. Woehler est le siliciure de magnésium, qu'il prépare en décomposant, au rouge, le chlorure de magnésium par un mélange de fluosilicate de soude, de chlorure de sodium et de sodium métallique.

L'hydrogène silicé s'enflamme spontanément à l'air; la silice qui se forme par la combustion se précipite ensuite sous la forme de flocons légers, à peu près comme l'oxyde de zinc (pompholix); en brûlant, le gaz produit de belles couronnes blanches analogues à celles qui résultent de la combustion de l'hydrogène phosphoré.

Ce gaz détone vivement dans le chlore; il n'est pas très-stable et se détruit à une température peu élevée; en le faisant passer à travers un tube de verre chauffé au rouge sombre, on le décompose presque en entier en obtenant un dépôt de silicium amorphe.

Il est curieux que l'on n'ait pas songé plutôt à rechercher un siliciure d'hydrogène; on ne s'en est pas avisé, il est vrai, parce qu'on a cédé à cette opinion préconçue que le silicium ne forme pas de combinaison gazeuse avec l'hydrogène; il a fallu un hasard pour mettre le savant de Gœttingue sur la voie; son génie d'investigation a fait le reste.

Recherches sur la fermentation et la cristallisation; par M. Schroeder. — Dans notre revue de 1854 (t. XXV, p. 314 de ce journal), nous avons parlé des belles observations faites par MM. Schroeder et de Dusch, au sujet de la fermentation et de la putréfaction dont ces chimistes ont pu arrêter le développement en remplaçant l'air ordinaire par de l'air filtré à travers du coton.

De la viande, du bouillon et toutes sortes de substances alimentaires ont pu être conservées indéfiniment, après toutefois qu'on eut pris la précaution de faire bouillir ces substances avec de l'eau.

Dans la leçon qu'il a faite sur cette question, M. Schroeder annonce que ce qu'il a établi au sujet de la fermentation et de la

Digitized by Google

putréfaction, peut encore se dire de la cristallisation. Ainsi on sait qu'une dissolution sursaturée de sulfate de soude se maintient liquide dans le vide, mais qu'elle se prend en masse cristalline dès qu'on fait arriver de l'air atmosphérique. Le savant de Manheim établit que la cristallisation n'a pas lieu si l'air affluent a préalablement passé à travers un tube rempli de coton.

Si cette intéressante expérience semble établir une relation entre la cristallisation et cet autre genre de mouvement moléculaire appelé *fermentation*, elle tend à prouver aussi que ces phénomènes ne peuvent avoir lieu sans le concours de spores d'infusoires ou de cryptogames quelconques en suspension dans l'air non filtré. La question qui pouvait paraître tranchée par la première série des travaux de M. Schroeder, se pose donc de nouveau et ne ruine ni la théorie mécanique de M. Liebig, ni celle qui se dégage des dernières recherches de M. Pasteur.

Sur la matière colorante des coquilles d'œufs; par M. Wicke. — Cette matière colorante offre la plus grande analogie avec celle de la bile. Suivant M. Wicke, l'œuf, encore incolore dans l'oviducte, ne se colorerait que dans le cloaque.

Influence de l'eau chaude sur la substance cornée; par M. Boettger. — De la manière dont ce travail a été présenté par l'auteur, on peut y voir de la chimie amusante; le résultat n'en est ni moins nouveau ni moins curieux. Dans la séance qui nous occupe, M. Boettger, qui excelle d'ailleurs dans le genre expérimental, prend une plume d'oie, la place entre le pouce et l'index, et appuyant dessus avec l'autre main, il la plie en plusieurs endroits; la plume n'était pas cassée, mais elle avait incontestablement des plis et il était impossible de la tenir droite et rigide. Quelques manipulations la redressèrent immédiatement et à tel point qu'il ne fut plus possible de reconnaître la trace des nombreux plis qu'elle offrait quelques instants auparavant.

Digitized by Google

Le traitement auquel cette plume avait été soumise se réduisait cependant à peu de chose ; après avoir laissé la plume pendant quelques moments dans l'eau chaude, on la plongea ensuite dans de l'eau froide. C'est sans doute par suite de la contraction subite éprouvée par la substance cornée préalablement gonflée dans l'eau chaude que la plume a pu reprendre sa rigidité première.

Éclairage polychromatique ; par M. Boettger. — Nous ne quitterons pas ce chapitre de la chimie amusante sans parler d'une expérience que M. Boettger nous a indiquée. Dans un récipient d'une capacité convenable, on introduit une dissolution alcoolique d'acide borique et de nitrate de strontiane, puis on y foule de l'air. En ouvrant le robinet et au moyen d'un ajutage suffisamment étroit, on obtient un mince filet liquide qui, si la tension intérieure est suffisamment forte, peut s'élever jusqu'au plafond. Or si, après avoir aspergé celui-ci, on approche du jet liquide une allumette enflammée, le feu se communique aussitôt au plafond par l'intermédiaire du jet alcoolique et produit un jeu de couleurs des plus brillants et des plus variés.

Nous aurions encore à mentionner ici une leçon faite par M. Liebig dans la section de botanique, au sujet de l'action exercée par la terre arable sur les substances salines qui font partie des engrais et des amendements. Les recherches qu'il a entreprises sur ce point l'ont amené à une découverte aussi importante pour la physiologie végétale que pour l'agriculture.

Ce travail, comme on le voit, est trop considérable pour qu'on puisse se borner à en indiquer la substance en quelques mots. Comme il nous est possible de le donner avec détails, nous remettrons le lecteur à l'un des numéros prochains.

J. Nicklès.

Digitized by Google

Recherches sur le principe odorant de la vanille ;

Par M. Goblet.

(Lues à la séance de rentrée de l'École et de la Société de pharmacie.)

Les propriétés odorantes de la vanille, l'action utilisée en médecine qu'elle exerce sur l'organisme comme un tonique et un excitant précieux donnent à l'étude des corps chimiques auxquels elle doit ces avantages un intérêt tout particulier.

La vanille est, comme on le sait, le fruit d'une plante sarmenteuse et grimpante qui croît dans les contrées maritimes du Mexique, de la Colombie et de la Guyane. Le végétal qui la produit appartient à la famille des orchidées et a été désigné par Linné sous le nom d'*Epidendrum Vanilla*, et par Swartz, sous celui de *Vanilla Aromatica.* Si cet arbrisseau est le seul qui produise les gousses connues dans le commerce sous le nom de vanille, on en distingue toutefois plusieurs qualités. La plus estimée est longue, un peu ridée et sillonnée dans le sens de sa longueur, retrécie aux deux extrémités et recourbée à la base. Elle est un peu molle et visqueuse, d'un brun rougeâtre foncé, et douée d'une odeur forte, analogue à celle du baume du Pérou, mais beaucoup plus suave.

Les recherches chimiques qui ont été faites sur la vanille sont déjà anciennes. Bucholz et Vogel sont les seuls chimistes qui s'en soient occupés. Bucholz a retiré de cette substance une huile grasse ayant une saveur rance et une odeur désagréable; une résine molle répandant, quand on la chauffe, une très-faible odeur de vanille; un extrait un peu amer; un extrait particulier se rapprochant beaucoup du tannin ; du sucre; une substance amyloïde ; de l'acide benzoïque.

Dans ces différentes recherches, le principe odorant a été complétement négligé. Quelle est sa nature ? à quel ordre de corps chimiques appartient-il ? Est-il constitué par une huile essentielle ou par une substance d'une nature différente, et dans l'un et l'autre cas, quelles sont, à l'état d'isolement, ses propriétés et sa composition intime? Telles sont les questions

Digitized by Google

que je me suis proposé de résoudre. J'exposerai d'abord la manière suivant laquelle j'ai procédé. En traitant la vanille par l'alcool à 85°, j'ai obtenu une masse extractive qui, introduite dans un flacon avec la quantité d'eau nécessaire pour lui donner la consistance sirupeuse, a été agitée avec de l'éther. Celui-ci remplacé jusqu'à ce qu'il ne se colorât plus d'une manière sensible, a laissé, après l'évaporation, une substance brune et très-odorante. L'eau bouillante en a séparé le principe aromatique, et le liquide filtré m'a donné des cristaux par l'évaporation ; ces cristaux chargés de matière colorante ont été purifiés au moyen du charbon animal et de plusieurs dissolutions et cristallisations successives.

Obtenue ainsi à l'état de pureté, cette substance est incolore ; elle est sous la forme de longues aiguilles formant des prismes à quatre pans terminés par des biseaux. Elle présente une odeur aromatique très-forte qui rappelle puissamment le parfum de la vanille ; sa saveur est chaude et piquante. Ses cristaux sont durs et craquent sous la dent. Elle n'exerce pas d'action bien sensible sur le tournesol.

Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle entre en fusion à la température de 76° ; chauffée plus fortement, elle se volatilise en grande partie vers 150° sous la forme de petits cristaux aiguillés d'une blancheur éclatante, et qui possèdent toute l'odeur suave de la vanille.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante en dissout une assez grande quantité qu'elle abandonne par le refroidissement ; elle est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles fixes et dans les huiles volatiles. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en jaune.

Elle se dissout sans s'altérer dans les acides étendus. Elle se dissout facilement aussi dans la potasse liquide ; les acides la précipitent de cette dissolution sans qu'elle ait subi d'altération. Elle ne dégage pas l'acide carbonique des carbonates alcalins, même à l'aide de la chaleur.

Soumise à l'analyse, elle a présenté la composition suivante :

Digitized by Google

Carbone.	75,22
Hydrogène.	3,98
Oxygène.	20,80
	100,00

Ces nombres m'ont conduit à la formule $C^{20} H^{6} O^{4}$.

Les propriétés de la substance cristalline que j'ai retirée de la vanille rapprochent donc ce corps de la coumarine dont j'ai signalé, il y a quelques années, l'existence dans les feuilles de faham, mais cette identité n'est pas complète, elle en diffère par son odeur, par son point de fusion et par sa composition chimique. Elle me paraît par suite constituer un principe immédiat particulier que je propose de désigner sous le nom de *Vanilline.*

Tout le monde sait que la vanille se recouvre de cristaux aiguillés que l'on désigne communément sous le nom de *Givre*, et que celle qui en est pourvue est appelée vanille givrée. Bucholz a considéré ces cristaux comme formés par l'acide benzoïque, et cette opinion a été partagée, quelques années plus tard, par Vogel père. Les recherches que j'ai faites à ce sujet ne me permettent pas d'accepter cette manière de voir. Lorsqu'on étudie avec soin la matière cristalline qui recouvre la vanille, on reconnaît que, par l'ensemble de ses propriétés, elle ne diffère pas de la substance que j'ai désignée sous le nom de *vanilline.* Elle en possède en effet les propriétés : elle présente la même forme cristalline, le même point de fusion, la même solubilité dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Quand on met en contact le givre de la vanille, dissous dans l'alcool, avec le papier bleu de tournesol, celui-ci prend une légère teinte rosée. On pourrait penser même que c'est à cette réaction qu'il faut rapporter l'opinion des anciens chimistes qui ont considéré le givre comme une substance acide, s'il n'était pas beaucoup plus probable que cette matière a été confondue, sans examen, sous le nom d'acide benzoïque, comme on le faisait alors, avec tous les corps cristallins qui se développent spontanément dans les substances végétales d'odeur agréable. De son côté, M. Soubeiran avait trouvé cette propriété si peu tranchée qu'il n'avait pas hésité à dire que les cristaux qui recouvrent la vanille ne sont pas acides.

Digitized by Google

Ces incertitudes m'ont amené à étudier comparativement sous le rapport de l'acidité, le givre de vanille et les coumarines extraites de la fève tonka, de l'aspérule, du mélilot et des feuilles de faham. J'ai reconnu que celle qu'on retire des fèves tonka communique à peine une teinte rosée au papier bleu de tournesol, tandis que les coumarines extraites du mélilot, de l'aspérule, et des feuilles de faham que personne n'a été porté à considérer comme des acides végétaux, le rougissent d'une manière plus sensible que le givre de vanille lui-même. Il y a là entre la vanilline et les coumarines, un nouveau caractère différenciel et en même temps une preuve nouvelle de l'identité de nature du givre et de la vanilline.

Si la coumarine de la fève tonka qui autrefois aussi avait été prise pour de l'acide benzoïque, et que les beaux travaux de MM. Boullay, Guibourt et Boutron ont mise à la place qu'elle doit véritablement occuper en chimie, ne produit pas sur le tournesol une action aussi vive que les autres coumarines, cela peut être dû à ce qu'elle retient des traces de la matière grasse qui l'accompagne dans la semence où on la rencontre. Je n'ai pu du reste, en cherchant à les combiner avec les bases, faire jouer au givre de vanille, comme à la vanilline, le rôle d'acides. Je le répète donc, ces deux substances me paraissent identiques, et la vanilline est un principe immédiat neutre qui vient se ranger auprès de la coumarine sans se confondre avec elle.

L'expérience est donc venue confirmer l'opinion que j'avais émise dans mon travail sur les feuilles de faham, publié en 1850, où la découverte de la coumarine dans une plante de la famille des orchidées m'avait fait entrevoir que le givre de la vanille était probablement de la coumarine ou une substance analogue.

Après avoir déterminé la nature du principe odorant de la vanille et son identité avec la matière cristalline qui est connue sous le nom de *givre*, il me restait à savoir si les différentes sortes de vanille renfermaient la même quantité de vanilline. On sait que les vanilles de qualité supérieure sont celles qui se recouvrent le plus ordinairement de givre, et il était probable, pour les raisons que j'ai exposées, que ce seraient aussi celles qui contiendraient la proportion de vanilline la plus considérable.

Digitized by Google

En effet, le vanillon m'a fourni très-peu de matière odorante cristalline tandis que les vanilles de premier choix en donnent une quantité bien plus considérable.

Par quelle influence passe-t-elle à l'état de givre, c'est ce qui n'est pas encore nettement déterminé. On sait cependant que, conservées dans un lieu sec et dans un vase non hermétiquement fermé, la vanille ne tarde pas à se recouvrir de givre. On sait aussi que, placée dans un endroit chaud et transportée dans un milieu froid, elle se recouvre plus facilement et plus vite de cristaux aiguillés.

La préexistence de la vanilline dans la vanille démontre que la substance cristalline qui apparaît à sa surface n'est pas le produit de l'oxidation d'une huile essentielle, comme on pourrait être porté à le croire; elle ne fait, comme je l'ai déjà dit, lorsque la vanille est placée dans des conditions favorables, que se cristalliser à sa surface.

J'avais terminé mon travail, lorsqu'en faisant part de mes recherches à l'un de mes maîtres les plus distingués, M. Boutron, ce savant me montra des cristaux qu'il avait retirés d'une teinture de vanille conservée depuis longtemps. Il voulut bien me les confier pour les examiner. Je pus alors me convaincre qu'ils étaient formés par la substance que je viens d'étudier.

En résumé, des expériences que j'ai faites, je crois pouvoir conclure : 1° qu'il existe dans la vanille un corps cristallisable, d'une nature particulière, qu'on ne doit pas considérer comme un acide, corps auquel cette substance doit son odeur, et que je propose de désigner sous le nom de *Vanilline*; 2° que la substance qui vient cristalliser à la surface de la vanille, et qui est connue sous le nom de *Givre*, n'est pas, comme l'ont pensé Bucholz et Vogel père, de l'acide benzoïque; qu'elle est identique à la vanilline; 3° que les cristaux recueillis par M. Boutron dans une teinture de vanille, conservée depuis longtemps, sont encore formés par la même substance.

Digitized by Google

Examen chimique d'un liquide laiteux obtenu par la ponction pratiquée sur une jeune fille de 8 ans.

Par M. H. Buignet.

Note présentée à l'Académie de médecine, dans la séance du 26 octobre 1858.

Si l'albumine, l'urée, le sucre peuvent circuler librement dans l'économie; si le physiologiste peut, à son gré, les faire apparaître ou en augmenter la proportion dans les fluides de l'organisme, on sait qu'il en est tout autrement de la matière grasse. Localisée, en quelque sorte, dans des organes spéciaux, ce n'est que dans des cas très-rares qu'elle franchit ses limites naturelles pour se répandre dans les liquides environnants; et les expériences qui ont eu pour but de la faire pénétrer artificiellement dans nos humeurs, ont montré qu'elle rencontrait un obstacle infranchissable dans les capillaires, où elle s'accumule sous forme de particules graisseuses, et qu'elle finit même par obstruer complétement.

A diverses époques, cependant, on a signalé, sous ce rapport, de remarquables anomalies. En 1828, M. Caventou (1) a lu à l'Académie de médecine une note relative à du sang qui était blanc comme du lait. La petite quantité de liquide sur laquelle ce chimiste a opéré, ne lui a pas permis de reconnaître et de doser la matière grasse qu'il renfermait; mais il y a tout lieu de croire que c'est à elle qu'était due l'apparence tout-à-fait anormale qu'il présentait.

Plus tard, en 1835, M. Le Canu (2) eut également l'occasion d'observer un sang laiteux. Il en fit l'analyse avec beaucoup de soin, et y trouva jusqu'à 12 pour 100 de matière grasse. M. Chatin (3) fit la même observation à l'égard d'un sang blanc provenant d'un malade de l'hôpital Beaujon, et il trouva par l'analyse 6 pour 100 de matière grasse.

(1) *Journal de pharmacie*, t. XIV, p. 627.
(2) *Journal de pharmacie*, t. XXI, p. 284.
(3) *Journal de chimie médicale*, année 1849.

Digitized by Google

MM. Gubler et Quevenne, en soumettant à l'examen chimique une certaine quantité de lymphe qui avait été recueillie par M. Desjardins (1) dans un cas de dilatation variqueuse du réseau lymphatique superficiel du derme, ont reconnu que cette lymphe était analogue au chyle et qu'elle renfermait près de 1 pour 100 de matière grasse.

M. Rayer dit avoir observé, chez des créoles de l'île Bourbon, des urines dont l'apparence était tellement modifiée par la présence de ce principe, qu'elles ressemblaient à du chyle bien émulsionné. L'analyse de ces urines chyleuses y a démontré 0,39 pour 100 de matière grasse.

Le nouvel exemple que je signale aujourd'hui ne se rapporte ni au sang, ni à la lymphe, ni à l'urine, mais à un liquide extrait par la ponction pratiquée sur une jeune fille de huit ans.

Cette jeune fille était malade depuis plus d'une année; elle vomissait fréquemment et dépérissait. Le médecin chargé de la soigner avait reconnu en elle les symptômes d'une péritonite tuberculeuse, et, dans le fait, la mort étant survenue depuis, on a trouvé, à l'autopsie, de nombreux tubercules dans le poumon. Toutefois, comme elle avait le ventre très-gros, et qu'elle offrait les signes ordinaires de l'*ascite*, on crut devoir recourir à la ponction qui fut pratiquée dans la région abdominale. Une quantité considérable de liquide s'en écoula; mais au lieu d'être limpide et incolore comme le sont ordinairement les fluides d'hydropiques, celui-ci sortit complétement opaque et blanc comme du lait. J'en fis l'analyse, et voici quel a été le résultat de mon examen.

Ce liquide avait, en effet, l'apparence du lait; mais l'émulsion était si parfaite que, même au bout de quatre jours, elle n'avait rien perdu de son homogénéité. La matière grasse à laquelle était due cette apparence, se trouvait unie à une proportion notable d'albumine, car il suffisait de chauffer le liquide pour y déterminer une coagulation immédiate.

Je déterminai d'abord le poids des matériaux fixes dont la proportion s'éleva à 7,75 pour 100, et celui des matériaux salins, dont la quantité n'excéda pas 0,34 pour 100. Parmi ces derniers

(1) Mémoire lu à la Société de biologie (séance du 13 mai 1854).

Digitized by Google

je reconnus des chlorures, des sels de chaux et quelque peu de sulfates.

Mais mon attention se porta surtout sur les deux principes essentiels dont je viens de parler : l'albumine et la matière grasse.

Pour isoler et doser cette dernière, j'eus recours à l'action de l'éther.

Après avoir évaporé 10 grammes de liquide, j'épuisai le résidu, séché à 110°, par l'éther rectifié et anhydre. Le produit de l'évaporation pouvant contenir des substances autres que les matières grasses proprement dites, tant à cause de la quantité de véhicule nécessaire à l'épuisement, que par l'action réciproque des divers principes en présence, je crus devoir le reprendre par de nouvel éther en proportion convenable et beaucoup plus faible. Effectivement, une petite quantité de matière, dissoute lors du premier traitement, demeura insoluble dans ce second cas, et j'obtins, comme résultat de cette nouvelle évaporation, un poids de matière grasse, sensiblement pure, égal à 0gr.,183. Cette proportion correspondait à 1,83 pour 100.

Une seconde détermination, pratiquée de la même manière, mais en opérant sur 30 grammes de liquide, me donna un poids de résidu égal à 0,552, quantité qui correspond à 1,84 pour 100.

Je pouvais donc admettre, comme moyenne, que la proportion de matière grasse était de 1,835 pour 100. Mais quelle était la nature de cette matière grasse? Était-elle acide ou neutre? Partiellement ou complétement saponifiable?

Il existe, pour doser les acides gras libres deux méthodes que l'on peut employer indifféremment. Elles sont dues à M. Berthelot, et il est à regretter qu'elles ne soient pas mieux connues des chimistes.

La première (1) consiste à introduire la matière grasse dans une capsule avec 15 à 20 fois son poids d'alcool à 36°; à mêler au liquide que l'on maintient dans le voisinage de son point

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 272. Action du suc pancréatique sur la monobutyrine et sur les corps gras neutres, par M. Berthelot, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII, p. 359, sur les arachines, par M. Berthelot.

Digitized by Google

d'ébullition, une petite quantité de teinture de tournesol, et à pratiquer l'essai acidométrique à l'aide d'une eau de baryte normale appropriée. Cette saturation est, d'ailleurs, assez délicate : elle ne s'opère que lentement, et elle exige certaines précautions que l'usage indique.

La seconde (1) consiste à mêler à la matière introduite dans un petit ballon et fondue à la chaleur du bain-marie, 5 à 6 fois son poids de chaux éteinte ; à traiter le mélange par une petite quantité d'éther ordinaire ; à évaporer rapidement, et à reprendre le résidu sec par l'éther anhydre. Tout ce qui est acide gras se combine immédiatement à la chaux et forme un savon insoluble dans l'éther, tandis que la matière neutre, en la supposant même saponifiable, se maintient indécomposée en raison de la courte durée de l'expérience, et se retrouve dans le produit de l'évaporation de la solution éthérée.

J'ai eu plus d'une fois l'occasion de constater l'exactitude et la concordance de ces deux méthodes, en les appliquant à des mélanges en proportions connues de stéarine pure et d'acide stéarique. J'ai donc cru pouvoir les appliquer dans le cas actuel, et c'est ainsi que je suis arrivé à reconnaître que la matière grasse précédemment obtenue renfermait 33,35 pour 100 d'acide gras libre.

Il restait à savoir si la matière neutre dont la proportion s'élevait à 66,65 pour 100 était saponifiable à la manière des corps gras ordinaires.

Pour arriver à cette détermination, j'ai mêlé intimement, dans un petit ballon, 0,550 de substance grasse primitive, et 5 grammes environ de chaux éteinte. J'ai ajouté une petite quantité d'eau, et j'ai maintenu le tout à la chaleur du bain-marie pendant quatre jours. Au bout de ce temps, j'ai desséché le mélange à 110°, et je l'ai traité à deux reprises par l'éther anhydre. J'ai trouvé comme produit de l'évaporation, un poids de matière grasse égal à 0,358, ce qui correspond à 65,09 p. 100, c'est-à-dire à la presque totalité de la matière neutre.

Ainsi, l'acide gras libre, reconnu tout d'abord, était la seule substance qui se fût combinée à la chaux dans cette expérience,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 221.

Digitized by Google

et les deux tiers environ de la matière employée, avaient résisté à la saponification dans des circonstances qui n'auraient pas manqué de la produire, s'il se fût agi de stéarine, ou d'un corps analogue. Il en faut conclure que la matière neutre en question, n'est pas une matière grasse ordinaire à base de glycérine, et cette conclusion se trouve, d'ailleurs, confirmée par l'examen de ses propriétés physiques analogues à celles des cires. Son point de fusion l'éloigne de la cholestérine ; mais une étude plus approfondie conduirait peut-être à la rapprocher de l'éther stéarique de cette substance (1). Dans cette hypothèse, elle deviendrait saponifiable par l'action des alcalis, *prolongée pendant plusieurs semaines*. Quoi qu'il en soit, il faut reconnaître, dès à présent, qu'elle ne se saponifie pas dans les circonstances ordinaires, et cela seul suffit pour montrer que sa nature particulière n'est pas moins digne d'intérêt que sa proportion.

Pour ce qui est de l'*albumine*, son dosage a présenté quelques difficultés, en raison précisément de la matière grasse avec laquelle elle formait un mélange de nature émulsive et difficilement résoluble.

En portant le liquide à l'ébullition, et desséchant à 110° le coagulum obtenu, j'ai trouvé son poids égal à 7,16 pour 100. J'avais trouvé 7,75 pour le poids des matériaux fixes laissés par évaporation ; je pouvais donc en conclure que ces matériaux étaient constitués presque exclusivement par la matière grasse et par l'albumine coagulable.

J'ai cherché vainement à obtenir cette dernière à l'état isolé. J'ai seulement remarqué qu'en étendant préalablement le liquide d'une grande quantité d'eau, elle semblait perdre par là la faculté de se coaguler, et qu'elle traversait le filtre avec la matière grasse qu'elle entraînait sous forme d'émulsion.

Quoi qu'il en soit, le coagulum obtenu précédemment pouvait donner une indication très-approchée sur le dosage de l'albumine ; on avait en effet :

Pour le poids du coagulum.	7,16
Pour celui de la matière grasse.	1,83
La différence, due à l'albumine, était. . . .	5,33

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVII, p. 262, sur plusieurs alcools nouveaux, par M. Berthelot.

Digitized by Google

Mais ce dosage pouvait être contrôlé par deux autres moyens que j'ai employés successivement :

1° Supposant que l'albumine était la seule substance azotée contenue dans le liquide, j'ai pratiqué le dosage d'azote, et j'ai trouvé, comme moyenne de deux analyses, que le liquide en renfermait 0,78 pour 100. En multipliant ce nombre par 6,50, on voit qu'il correspond à 5,07 d'albumine

2° Supposant, d'un autre côté, que les matériaux fixes, laissés par évaporation du liquide, étaient formés à peu près exclusivement de matière grasse, de sels minéraux et d'albumine, je déterminai celle-ci par différence, dans deux opérations distinctes : j'eus ainsi le calcul suivant :

Résidu total d'évaporation		7,75
Matière grasse déterminée par l'éther	1,83	2,17
Sels minéraux déterminés par calcination	0,34	
Albumine par différence		5,58

Le dosage de l'albumine s'est ainsi trouvé établi par trois procédés différents.

Par coagulation	5,33
Par dosage d'azote	5,07
Par différence du résidu d'évaporation	5,58

L'écart qui existe entre la détermination par dosage d'azote et les deux autres peut s'expliquer, jusqu'à un certain point, par la présence d'une faible proportion de matière extractive.

En réunissant les données précédemment établies, je suis arrivé, pour le liquide examiné, à la composition suivante :

Eau			92,25
Matière grasse	acide	0,61	1,84
	neutre, mais non saponifiable dans les conditions ordinaires	1,23	
Albumine ou matière azotée analogue			5,33
Sels, chlorures, sulfates, sels de chaux			0,34
Perte, etc.			0,24
			100,00

La proportion de matière grasse est, sans contredit, le fait le plus curieux qui ressorte de cette analyse. En songeant à la difficulté extrême qu'elle éprouve à se mouvoir dans les humeurs

Digitized by Google

de l'organisme, on a tout lieu d'être surpris d'en trouver près de 2 pour 100, dans un liquide qui n'en renferme pas habituellement. Mais un autre fait également digne de remarque, est celui qui se rattache à la nature même de cette matière grasse. Les expériences précédentes établissent que les deux tiers de son poids sont constitués par une substance neutre, non saponifiable, analogue à la cholestérine, mais infiniment plus fusible qu'elle. C'est à ce double point de vue que j'ai cru devoir publier les résultats de la présente analyse.

Note sur le givre de vanille.

Par M. Amédée Vée.

(Rapport fait à la Société de pharmacie, par MM. E. Baudrimont et Guibourt, rapporteur.)

La note de M. Amédée Vée, fils de notre honorable collègue, est assez courte pour que, voulant vous en faire l'exposé, nous puissions vous la rapporter presqu'en entier.

« La nature des cristaux qui viennent s'effleurir à la surface » de la vanille est encore inconnue. On a supposé qu'ils étaient » formés d'acide benzoïque ou cinnamique mais sans en apporter la preuve expérimentale. M. Soubeiran, dans son traité » de pharmacie, rapporte que ces cristaux que l'on considère » comme de l'acide benzoïque, ne sont pas acides. Le docteur » Wittetein de Munich rappelle qu'une opinion semblable a été » émise par M. L. Bley, et ajoute qu'un nouvel examen montrera sans doute que les cristaux du givre de la vanille sont » identiques avec la coumarine. »

Il a donc semblé à M. Amédée Vée, que, d'après les traités de chimie, la coumarine fondant à 50°, l'acide benzoïque à 120 et l'acide cinnamique à 129, la détermination du point de fusion trancherait la question. Il a donc chauffé un petit fragment de givre de vanille sur un bain de mercure dans lequel plongeait un thermomètre, avec la précaution de n'élever que très-lentement la température ; plusieurs expériences très-concordantes lui ont fait voir que le point de fusion des cristaux

Digitized by Google

de la vanille était entre 77 et 78° centigrades. Il en a conclu que le givre de vanille n'était ni de la coumarine, ni de l'acide benzoïque et encore moins de l'acide cinnamique; il en a aussi tiré cette conséquence pratique que, pour distinguer la vanille naturellement givrée de celle qui aurait été frauduleusement saupoudrée d'acide benzoïque, il suffit de mettre quelques-uns des cristaux au fond d'un tube et de le plonger dans l'eau bouillante. L'acide benzoïque soumis à cette épreuve reste à l'état de cristaux solides ; le givre de vanille de bon aloi s'y liquéfie.

Nous avons répété cette expérience et le résultat en a été tel que l'annonce M. Vée; mais en outre, nous avions conçu des doutes sur deux propriétés de la coumarine, telles que les chimistes les ont énoncées, savoir sa fusibilité à 50° centigrades et sa facile solubilité dans l'eau bouillante; nous nous rappelions que la coumarine aussi avait été prise pour de l'acide benzoïque et que votre rapporteur qui, le premier, en avait démontré la nature particulière et la neutralité, ne l'avait trouvée ni aussi fusible ni soluble dans l'eau. Nous avons donc répété avec M. Amédée Vée, l'expérience de la fusibilité de ces deux corps, en prenant la coumarine (tel est le nom qui lui a été donné d'abord) à l'état de cristaux sur les fèves Tonka, et le givre de vanille sur un des échantillons du droguier de l'école; et nous avons vu que la *coumarine* fondait seulement à 68° centigrades et le givre de vanille ainsi que l'avait dit M. Vée, à 78°. La différence est moins grande que celle annoncée, mais elle est réelle. De plus, contrairement à ce qui se trouve publié dans plusieurs mémoires ou traités, la véritable *coumarine*, celle de la fève Tonka, fond mais ne se dissout pas sensiblement dans l'eau bouillante et n'exerce aucune action sur le tournesol, tandis que le *givre de vanille* est très-facilement soluble dans l'eau bouillante et *rougit la teinture du tournesol*. C'est donc en définitive un acide différent de l'acide benzoïque; M. Amédée Vée, sans doute, puisqu'il a si bien commencé, voudra se charger d'en déterminer et de nous en faire connaître les caractères distinctifs. Nos conclusions sont que la société de pharmacie remercie M. Amédée Vée de son intéressante communication.

Digitized by Google

Rapport sur la ligature de l'œsophage,

Lu à l'Académie impériale de médecine, dans la séance du 20 juillet 1858.

Par M. le professeur Trousseau.

(SUITE ET FIN.)

Il ressort, Messieurs, du relevé statistique des faits recueillis dans les différents documents mis à notre disposition pour la rédaction de ce rapport, que la ligature permanente de l'œsophage est mortelle dans les neuf dixièmes des cas, et que la durée de la vie des animaux destinés à mourir par le fait de cette opération peut varier entre deux heures et six jours.

Qu'est-ce qui cause la mort en pareilles circonstances?

A cet égard, les opinions sont très-divergentes. Examinons-les successivement.

Pour procéder méthodiquement à l'étude de cette question complexe, il faut distinguer les cas suivant que la mort arrive peu de temps après l'opération, ou au bout d'un assez long délai, car il est évident que dans l'une et dans l'autre circonstance, sa cause ne saurait être la même.

Lorsque la mort arrive tardivement, c'est-à-dire passé la trentième ou la quarantième heure, l'autopsie fait reconnaître presque constamment l'existence, à l'endroit de l'opération, d'un clapier purulent, produit soit directement par l'action traumatique, soit par l'effusion dans la plaie de matières putrescibles, échappées de l'œsophage, dont la continuité s'est rompue d'une manière plus ou moins complète sous l'influence de l'étreinte. Dans ce cas, la cause de la mort ne saurait être douteuse pour personne; elle réside évidemment dans l'altération des nerfs vagues, de leurs récurrents et des cordons sympathiques du cou qui baignent dans le pus et sont enflammés dans une vaste étendue.

Sur ce premier point, il n'y a pas et il ne peut y avoir de désaccord.

Digitized by Google

Ici encore, il y a lieu de distinguer suivant que la mort a eu lieu dans un très-court délai après l'opération, ou suivant que douze, quinze ou vingt heures s'écoulent avant qu'elle arrive.

Dans le premier cas, il y a toutes probabilités qu'il résulte de la lésion directe des nerfs qui accompagnent le conduit œsophagien, soit que ces nerfs aient été froissés dans les manipulations nécessaires pour aller à la recherche de l'œsophage et pour l'extraire de la plaie, soit que l'un d'eux, et notamment les récurrents aient été compris dans le lien qui enserre l'œsophage.

Les expériences physiologiques militent fortement en faveur de cette interprétation. On sait qu'il suffit que l'un des nerfs vagues soit serré, froissé ou tiraillé, pour que des accidents de dyspnée se manifestent et que l'asphyxie survienne. A plus forte raison doit-il en être ainsi lorsque l'un de ces nerfs est compris dans la ligature.

La lésion d'un des récurrents peut produire des phénomènes analogues, soit qu'elle détermine la paralysie incomplète du larynx, soit qu'elle facilite l'intromission dans les voies respiratoires du liquide visqueux qui remplit la cavité pharyngienne.

M. Colin, dans son second mémoire, a relaté des expériences qui prouvent la part considérable que la lésion des nerfs vagues peut avoir dans les phénomènes dyspnéiques qui sont quelquefois consécutifs à la ligature de l'œsophage.

Au moyen d'une petite incision sur le côté du cou, les nerfs pneumo-gastriques sont mis à nu, puis serrés en un seul point de leur trajet, pendant quelques secondes, entre les mors d'une pince anatomique. L'œsophage était resté intact. Immédiatement après, symptômes d'asphyxie, bouche entre-ouverte, narines dilatées, teinte violacée des muqueuses; enfin, chose remarquable, déjection par la bouche, pendant une demi-heure, d'un liquide visqueux, semblable à celui que rendent les animaux après la ligature de l'œsophage. Ce chien est mort au bout de trois jours dans un état d'abattement, comme cela arrive lorsque l'un des nerfs vagues est lié ou coupé.

Mêmes phénomènes et mêmes résultats sur un autre chien auquel la même opération du pincement des nerfs vagues avait été faite.

Digitized by Google

Un chien dont M. Colin avait compris les deux nerfs vagues dans le lien serré autour de l'œsophage est mort en sept heures, avec tous les symptômes les plus caractéristiques de l'asphyxie.

Si maintenant nous consultons les faits qui servent de base à ce rapport, nous en trouvons deux parmi eux qui portent témoignage de l'importance de la lésion des récurrents.

L'un de nos chiens du Val-de-Grâce meurt en trois jours, à la suite de la ligature de l'œsophage. A son autopsie, on constate qu'un des récurrents avaient été compris dans le lien.

M. Colin, dans son premier mémoire, cite un fait semblable.

Il y a très-forte présomption qu'il faut rattacher à un accident de cette nature la mort si rapide de deux des animaux dont parle M. Bouley dans sa première communication à l'Académie, l'un mort en moins de deux heures et l'autre en trois.

La mort à court délai, consécutivement à la ligature de l'œsophage, peut donc être très-rationnellement attribuée à la lésion de l'un ou de l'autre des nerfs qui accompagnent ce conduit pendant ou à la suite des manœuvres opératoires.

Cette conclusion suffirait à elle seule pour prouver que la ligature de l'œsophage est loin d'avoir l'innocuité et la bénignité que l'on s'est plu à lui attribuer, et que, conséquemment, il faut lui assigner, dans les expériences toxicologiques, une autre importance que celle qu'on lui a donnée jusqu'à présent. Car, enfin, on n'est jamais absolument sûr de laisser les nerfs voisins de l'œsophage à l'abri de toute atteinte, quand on va à la recherche de ce conduit. Et la preuve, c'est que, dans nos expériences du Val-de-Grâce, un des nerfs récurrents a été compris dans une ligature, bien qu'expérimentateurs et commissaires se tinssent sur leur garde et cherchassent à éviter cette complication; c'est que M. Colin n'a pas su non plus l'éviter, dans une expérience par laquelle il se proposait de contrôler celles de M. Bouley, et de prouver que la ligature de l'œsophage n'entraînait pas les conséquences que ce dernier lui a attribuées.

Si, entre les mains d'expérimentateurs habiles et prévenus, de pareils faits ont pu se produire, pour ainsi dire, à leur insu, combien de fois n'ont-ils pas dû intervenir dans les expériences faites par des opérateurs exclusivement préoccupés des résultats

Digitized by Google

toxicologiques, et qui devaient avoir peu de soucis des conséquences d'une opération, considérée par eux comme parfaitement simple et exempte de tous dangers?

Mais la lésion des nerfs ne rend pas compte de tous les phénomènes graves consécutifs à la ligature. Si, en effet, c'était à cette cause que ces phénomènes dussent toujours être attribués, on ne devrait pas les voir cesser dès que la ligature est détachée, puisqu'il résulte des expériences relatées plus haut qu'il suffit de pincer les nerfs vagues pendant quelques secondes, entre les mors d'une pince anatomique, pour que, fatalement, surviennent des accidents dyspnéiques et la mort au bout de quelques jours. Or, l'observation démontre que, dans un grand nombre de cas, dès que la constriction de l'œsophage est levée, tous les accidents cessent et les animaux récupèrent la santé en quelques jours.

Il y a donc une autre cause à invoquer que la lésion directe des nerfs, pour expliquer les phénomènes qui succèdent à la ligature, et la mort par laquelle quelquefois ils se terminent.

Cette cause, quelle est-elle? C'est ce qu'il s'agit de rechercher.

Nous avons vu plus haut, dans l'exposé des symptômes qui suivent la ligature, que, dans la plupart des cas, immédiatement après l'application du lien constricteur, la bouche se remplit de mucosités visqueuses, filantes, qui ne tardent pas à devenir spumeuses par l'agitation, et sont rejetées de la bouche par gros flocons, avec des efforts évidents de vomissement.

D'où viennent ces mucosités?

Sont-elles seulement le produit de la sécrétion normale de la muqueuse pharyngienne et n'apparaissent-elles au dehors en aussi grande quantité que parce qu'elles ne peuvent pas être dégluties comme dans l'état physiologique?

Ou bien n'arrive-t-il pas, en pareilles circonstances, que la sécrétion pharyngienne est considérablement augmentée par un effet réflexe, comme cela se remarque toutes les fois que, par une cause ou par une autre, un animal est sollicité à vomir? Nous penchons vers cette dernière opinion, car la quantité de spumosités rejetées dans les premiers moments qui suivent la

Digitized by Google

ligature est beaucoup plus abondante que celle qui normalement est sécrétée par le pharynx.

Quoi qu'il en soit, après la ligature, l'arrière-bouche et la bouche se remplissent de mucosités visqueuses et spumeuses très-abondantes ; voilà le fait important à rappeler pour les développements qui vont suivre.

Deux des expérimentateurs qui vous ont soumis les résultats de leurs recherches, MM. Follin et Louis Orfila, pensent que ces mucosités accumulées dans le pharynx et difficilement rejetées, ont une part considérable dans la production des phénomènes qui se manifestent après la ligature. Suivant eux, ce sont ces mucosités qui donnent lieu à des efforts de vomissement ; ce sont elles qui, en s'introduisant dans le larynx, la trachée et les bronches, déterminent des accidents de suffocation et amènent la mort par suite d'une asphyxie rapide ou lente.

Voici les faits sur lesquels MM. Follin et L. Orfila s'appuient, respectivement, pour soutenir cette opinion qui a aussi été adoptée par M. Sée, dont les recherches ont été publiées dans la *Gazette hebdomadaire.*

M. Follin voulant grossir les phénomènes afin de les rendre plus saillants, a fait les expériences suivantes :

Sur trois chiens, il a pratiqué la ligature de l'œsophage ; puis, pendant quelques heures après l'opération, il a maintenu ces animaux muselés à l'aide d'un lien qui rapprochait les mâchoires, dans l'intention d'opposer un plus grand obstacle à la réjection par la bouche des mucosités pharyngiennes.

Ces trois chiens ont présenté des symptômes d'agitation beaucoup plus accusés que dans les conditions ordinaires, et tous les trois ont succombé dans l'espace de quatorze à quinze heures.

A leur autopsie, M. Follin a constaté la présence de mucosités dans le larynx et d'ecchymoses multiples dans les deux poumons.

Sur quatre chiens, M. Follin a pratiqué la ligature dans les conditions suivantes :

Sur l'un, le lien *a été peu serré,* et les mâchoires sont restées libres. Il n'y a pas eu de symptômes d'agitation ; l'œsophage ayant été délié le lendemain, l'animal est revenu à la santé.

Digitized by Google

Dans une seconde expérience, l'œsophage est serré très-étroitement, mais on le ponctionne au-dessus du lien, afin d'ouvrir aux mucosités pharyngiennes une voie d'échappement. Aucune agitation, aucun effort de vomissement. La ligature est détachée le surlendemain, et l'animal survit.

Enfin, sur deux autres chiens, le lien est maintenu très-serré, et l'œsophage n'est pas ponctionné. Ces animaux se livrent à des efforts de vomissement et sont très-agités. Tous deux succombent, l'un en trente-quatre heures, l'autre en dix-neuf heures. A leur autopsie, on trouve sur le premier une hépatisation pulmonaire, sur le second des ecchymoses multiples.

M. Follin conclut de ces expériences que la manifestation des phénomènes consécutifs à la ligature est proportionnelle aux difficultés de la respiration produites par la présence de mucosités pharyngiennes ; que, lorsque ces mucosités ne peuvent pas s'échapper librement, la mort est prompte : témoin les trois animaux dont il a maintenu les mâchoires rapprochées;

Qu'au contraire, lorsque, soit par le fait de la laxité de la constriction œsophagienne, soit par suite de la ponction de l'œsophage au-dessus de la ligature, les mucosités pharyngiennes peuvent être dégluties et s'échapper du pharynx, les symptômes de suffocation et de régurgitation sont nuls, et l'opération beaucoup moins dangereuse.

Telle est aussi l'opinion de M. L. Orfila.

Suivant cet expérimentateur, les chiens qui ne salivent pas ne meurent pas, même quand la constriction dure pendant vingt-quatre heures.

Les chiens qui salivent meurent plus ou moins vite, avec des symptômes de suffocation.

Les efforts de vomissement sont exclusivement causés par la présence de la salive.

Si on tue ces animaux pendant ces efforts, par la section de la moelle épinière, on trouve, à leur autopsie, le larynx obstrué par des mucosités qui ont pénétré jusque dans la trachée et les bronches.

Si on les laisse mourir, on rencontre des lésions de l'appareil respiratoire, consistant dans l'engouement, la congestion,

Digitized by Google

l'inflammation du parenchyme pulmonaire ; le sang est noir dans les cavités du cœur, comme à la suite de l'asphyxie.

Si, enfin, on perce l'œsophage au-dessus de la ligature, on prévient la manifestation des symptômes d'asphyxie et la production des lésions pulmonaires. Dans ces cas, les animaux peuvent vivre trois, quatre et même sept et huit jours après l'opération.

« Qu'il me soit permis, dit M. L. Orfila en terminant sa lettre, de rappeler que, dans toutes ses expériences, Orfila pratiquait la ponction préalable de l'œsophage, pour introduire la substance dont il voulait étudier l'action. Or, de ce qui précède, il résulte que cette condition est très-importante, et, par conséquent, les travaux contradictoires faits jusqu'à présent, *sans qu'il ait été tenu compte de cette circonstance,* n'infirment nullement les résultats obtenus par Orfila, et n'infirmeront pas les études des expérimentateurs qui opéreront comme lui et qui, dans leurs conclusions, se conformeront à ses préceptes. »

Les faits que nous venons de rappeler sommairement semblent, à première vue, être tout à fait probatifs en faveur de l'opinion que soutiennent MM. Follin et L. Orfila ; mais quand on y réfléchit, on voit qu'ils n'ont pas une portée aussi grande que celle que leur attribuent ces deux expérimentateurs. En général, les efforts de vomissements et la réjection par la bouche de mucosités spumeuses ne durent que pendant les premières heures qui suivent la ligature. Ils cessent ensuite à peu près complétement, et les animaux restent calmes, plus ou moins abattus. A cette époque, la respiration paraît s'effectuer avec liberté. Détachez alors la ligature, la plupart des sujets opérés échapperont à la mort, comme les faits exposés plus haut en témoignent ; maintenez-la, la plupart au contraire succomberont. Comment faire concorder ces résultats avec l'hypothèse que les animaux chez lesquels on maintient la ligature succombent à une asphyxie rapide ou lente, déterminée par l'introduction des matières pharyngiennes dans les bronches ?

Si l'introduction de ces matières a lieu, ce ne peut être que dans les premières heures consécutives à l'opération, puisque, plus tard, leur sécrétion diminue notablement. Si, dans ces premières heures, ces matières sont introduites en assez grande

Digitized by Google

quantité pour amener la mort, comment se fait-il que l'enlèvement de la ligature suffise pour prévenir cette terminaison, et que les animaux récupèrent leur santé, malgré ces altérations pulmonaires que l'on dit avoir constatées dès les premières heures de l'expérience, et que l'on croit être suffisantes pour déterminer l'asphyxie?

Cette objection grave contre la théorie de MM. Follin et L. Orfila empêche d'adopter leurs conclusions.

Cependant, on ne saurait contester que la présence dans le pharynx des mucosités gluantes qu'y fait affluer la ligature de l'œsophage, n'ait sa part d'influence dans la manifestation des phénomènes qui succèdent à l'opération. Votre commission a vérifié, sur trois de ses sujets d'expérience, que la ponction de l'œsophage au-dessus de la ligature avait fait cesser immédiatement des efforts de vomissement et mis fin à l'agitation à laquelle les animaux étaient en proie. Toutefois, cet effet n'est pas constant.

Nous avons vu sur un chien les mucosités rejetées par la bouche, avec effort, bien que l'œsophage fût ouvert. M. Colin, dans son second mémoire, relate également l'histoire d'un chien qui, trente-cinq minutes après la ponction de l'œsophage, rejetait par la bouche, avec effort, une grande quantité de salive spumeuse, absolument comme si l'œsophage n'avait pas été ouvert.

Quant aux altérations que l'on rencontre dans les poumons des chiens qui ont succombé à la suite de la ligature de l'œsophage, nous n'avons pas trouvé qu'elles eussent l'importance que MM. Follin et L. Orfila leur ont assignée. Notre cahier d'expériences du Val-de-Grâce renferme la relation de dix autopsies de sujets morts soit après la ligature simple, soit après la ligature combinée avec l'administration d'une des substances expérimentées.

Voici les résultats que donne le relevé de ces expériences :

Abcès métastatiques.	1 fois.
Poumons sains.	4 fois.
Poumons congestionnés par places plus ou moins nombreuses, mais surnageant.	5 fois.

Digitized by Google

Il est intéressant de faire observer que sur l'un des sujets de cette dernière série, l'œsophage avait été ponctionné au-dessus du lien, dix minutes après son application, en sorte que, dans ce cas, les lésions pulmolaires, identiques à celle des autres sujets dont l'œsophage n'avait pas été percé, ne pouvaient pas être rattachées à l'introduction des mucosités pharyngiennes dans les voies respiratoires.

Concluons donc que les accidents mortels consécutifs à la ligature ne procèdent pas exclusivement de l'altération qu'on peut rencontrer dans les poumons, et que cette altération, quand elle existe, ce qui n'est pas un fait constant, ne résulte pas exclusivement de l'introduction dans les bronches des mucosités pharyngiennes.

Maintenant, une dernière observation avant de terminer sur ce point : M. L. Orfila, qui d'abord avait contesté les dangers de la ligature de l'œsophage en se fondant sur d'anciennes expériences, s'est livré à de nouvelles études sur ce sujet, et il est venu vous avouer, avec une bonne foi qui l'honore, qu'effectivement cette opération pouvait être mortelle dans quelques cas. Mais, suivant lui, ces faits nouveaux n'infirmeraient en rien les résultats obtenus par Orfila, et ne sauraient infirmer les études des expérimentateurs qui opéreront comme lui, et se conformeront à ses préceptes, parce qu'Orfila avait toujours l'habitude de pratiquer une ouverture à l'œsophage, avant de le lier, pour introduire la substance dont il voulait étudier l'action.

La vérité nous oblige à dire qu'en formulant cette affirmation, M. Orfila neveu n'avait plus bien présent à la mémoire le texte de l'ouvrage de son oncle ; car Orfila donne évidemment la préférence au procédé de ligature *sans percement de l'œsophage*, et il le préconise comme supérieur à l'autre, celui *avec percement*.

« Je ne cesserai de le répéter, dit-il (p. 49, t. I, de sa *Toxicologie*, édit. de 1852), on évite toute sorte d'erreur en liant l'œsophage SANS LE PERCER (ces derniers mots sont soulignés dans le texte), puisque, dans ce cas, les chiens sont à peine incommodés, alors même que la ligature est maintenue pendant trente-six heures. »

Nous devons ajouter pourtant que, nonobstant cette assertion

si nette, Orfila pratiquait souveut le percement de l'œsophage, comme il appert de sa relation de douze expériences rapportées dans sa quatrième édition (pages 27 et 28); jusqu'à sa quatrième édition, il ne parle pas du percement de l'œsophage, qu'il pratiquait pourtant pour introduire le poison.

Il nous resterait maintenant, Messieurs, pour terminer notre rapport, à examiner l'opinion que M. Bouley a exposée devant vous sur les causes des désordres qui surviennent à la suite de la ligature de l'œsophage ; mais là notre mission s'arrête. M. Bouley est membre de cette assemblée, et comme tel il ne saurait être notre justiciable. Vous nous aviez confié le soin d'assister à ses expériences et de vous en rendre compte, c'est ce que nous avons fait dans la première partie de ce rapport. Quant à sa manière de voir, il l'a lui-même exposée devant vous, dans deux communications successives : libre à chacun de la discuter, et à M. Bouley le rôle de la défendre. Pour ma part, dans l'intérêt de la discussion qui peut s'ouvrir sur le sujet que je viens de traiter, je me bornerai à rappeler ici son opinion sans commentaires.

Suivant M. Bouley, la ligature de l'œsophage est une opération douloureuse qui détermine des désordres dans tout l'or-l'organisme, par suite des relations synergiques établies entre le conduit œsophagien et les autres organes digestifs.

C'est en vertu de ces étroites relations qui s'expliquent anatomiquement par les anses nerveuses, procédant du pneumo-gastrique et du trisplanchnique dont l'œsophage se trouve enlacé, que la ligature de ce conduit devient une cause toujours prédisposante et souvent même immédiatement déterminante des efforts du vomissement, efforts qui sont d'autant plus prompts à se manifester et d'autant plus énergiques, qu'il y a quelque chose dans l'estomac au moment de la constriction de l'œsophage, et qui sont d'autant plus prompts, plus énergiques et plus prolongés, que ce quelque chose jouit de propriétés émétiques.

Telle est, Messieurs, textuellement l'opinion que M. Bouley a développée devant vous, et que je lui laisse le soin de soutenir.

Toutefois, je dois faire ici une dernière observation, propre

Digitized by Google

à éclairer la question débattue, parce qu'elle prouve que la lésion propre de l'œsophage est en soi une affaire importante, et qui, à elle seule, a sa grande part d'influence dans la manifestation des phénomènes qui suivent la ligature. Cette observation, la voici : c'est que, quelque signification que l'on veuille attacher à l'expression des symptômes qui se produisent après la ligature, il est certain que ces symptômes sont d'autant plus accusés que la constriction est exercée sur l'œsophage d'une manière plus énergique, et a, d'emblée, plus profondément altéré sa structure.

Là se trouve, sans aucun doute, la raison de la différence des résultats qu'obtiennent les différents expérimentateurs qui pratiquent cette opération.

Le mot de cette énigme nous a été donné par l'analyse attentive des mémoires qui nous ont été soumis.

Ainsi, par exemple, M. Follin nous a présenté la relation sommaire de sept expériences. Dans un seul cas la ligature a été maintenue peu serrée, et le sujet de cette expérience est resté très-calme après l'opération. Le lendemain il paraissait à peine malade, et, dès que la ligature a été détachée, il a vite repris tous les caractères de la santé. Dans les six autres expériences rapportées par M. Follin, l'étreinte de l'œsophage a été très-énergique ; alors les symptômes se sont manifestés d'une manière très-accusée, et des six sujets de ces expériences, cinq ont succombé.

L'influence du degré de la constriction ressort aussi clairement de l'analyse des mémoires de M. Colin, bien que cet expérimentateur n'en fasse pas mention.

Le but de M. Colin était de prouver, à l'encontre de l'opinion soutenue par MM. Bouley et Raynal, que la ligature de l'œsophage est une opération bénigne qui peut être négligée sans inconvénients dans les expériences de toxicologie.

Dans cette intention, M. Colin a pratiqué quatorze opérations de ligature qui toutes ont réussi, le lien n'étant pas resté au delà de trente heures, et le plus souvent ayant été détaché en deçà. En général, les symptômes que M. Colin dit avoir observés sont peu accusés, et témoignent que les sujets de ces expériences ne s'en ressentaient que faiblement.

Digitized by Google

Quel est le secret d'un succès aussi constant et qui a manqué à M. L. Orfila lui-même, malgré le désir si légitime qu'il devait avoir de trouver et de venir vous présenter des arguments en faveur de la doctrine de son oncle? Ce secret, M. Colin va nous le laisser surprendre. A côté des expériences dans lesquelles le lien est nécessairement peu serré autour de l'œsophage, puisqu'on se proposait de ménager l'intégrité de ce conduit, afin que les animaux pussent revenir à la santé après la déglutition, à côté de ces expériences, disons-nous, M. Colin en a relaté d'autres, par lesquelles il se proposait de rechercher *quelles sont les conséquences de la ligature appliquée sur l'œsophage et laissée jusqu'à sa chute ou son élimination*. Dans ce cas, il fallait que le lien fût très-fortement serré, afin de se mettre dans les conditions signalées par notre collègue, M. Jobert, pour étudier les phénomènes de la cicatrice après la ligature. C'est ainsi que, dans ces cas, M. Colin l'a effectivement appliqué, et alors les symptômes qu'il a déterminés ont été beaucoup plus accusés que dans les expériences précédentes, où la ligature n'avait d'autre résultat que d'effacer la lumière du conduit œsophagien, mais sans intéresser ses parois, et conséquemment les filets nerveux en grand nombre qui se ramifient dans sa trame.

Vous devez comprendre, Messieurs, l'importance de cette observation, par l'application de la ligature de l'œsophage aux expériences de toxicologie.

Ici, Messieurs, se termine notre rapport.

Nous n'avons plus maintenant qu'à vous présenter, sous forme de conclusions, les différentes propositions qui en ressortent.

1° L'application du lien constricteur sur le tube œsophagien est suivie d'une manière assez constante de symptômes spéciaux qui, quelle qu'en soit la cause, ont un caractère assez sérieux pour qu'on doive en tenir compte dans les études toxicologiques.

2° Ces symptômes sont d'autant plus accusés que l'œsophage est serré plus étroitement, d'autant moins que sa constriction est plus lâche.

Digitized by Google

3° La constriction permanente de l'œsophage est mortelle dans les neuf dixièmes des cas.

4° La durée maximum de la vie ayant été de six jours chez les sujets des expériences qui ont servi de base à ce rapport, il en ressort cette conséquence qu'on doit concevoir des doutes sur les propriétés supposées toxiques des substances qu'on expérimente, en maintenant l'œsophage lié, lorsque la mort n'arrive, après leur ingestion, que le deuxième, troisième, quatrième, cinquième ou sixième jour qui suit l'opération, et, à plus forte raison, si cette période de temps est dépassée.

5° Les symptômes caractéristiques de la ligature permanente de l'œsophage sont ceux d'un abattement profond, une fois passée la période des vingt-quatre heures.

6° Les lésions consécutives à la constriction permanente de l'œsophage consistent généralement dans l'inflammation des nerfs qui accompagnent l'œsophage : inflammation avec ou sans foyer purulent dans la région où s'est exercée l'action traumatique ; d'où cette conséquence rigoureuse, que toute expérience toxicologique dans laquelle cette complication est intervenue doit être annulée comme entachée de suspicion légitime, attendu l'impuissance où l'on se trouve de discerner si, en pareils cas, les accidents mortels résultent des substances essayées ou de l'inflammation des nerfs du cou.

7° La ligature temporaire de l'œsophage ne serait mortelle que trois fois sur cent, d'après les relevés statistiques présentés dans ce rapport.

8° En règle générale, ses effets sont d'autant moins graves que le temps de son application est moins prolongé : d'où cette conséquence que, pour simplifier autant que possible les expériences de toxicologie, il faut laisser le lien constricteur appliqué le moins longtemps possible sur l'œsophage, en ayant soin de ne le serrer que juste au degré voulu pour mettre obstacle au retour des matières ingérées, mais sans intéresser les parois de l'œsophage. La durée de l'application du lien ne devrait pas excéder six heures, époque à laquelle les substances ingérées, ou ne sont plus dans l'estomac, ou bien y ont produit tout l'effet qu'elles peuvent déterminer.

9° La ligature prolongée et étroitement serrée de l'œsophage

Digitized by Google

peut, par les désordres qu'elle produit et par les accidents mortels qu'elle entraîne, faire supposer l'existence de propriétés toxiques dans des substances complétement inoffensives.

10° La ligature de l'œsophage pouvant être mortelle, par exception, même dans les premières heures qui suivent son application, on doit toujours se préoccuper de cette éventualité dans les expériences toxicologiques, et s'assurer, par un examen attentif des nerfs du cou et des organes respiratoires, si aucune lésion n'est intervenue, susceptible de compliquer les phénomènes; puis comme, en définitive, toutes les causes de mort, après la ligature, ne sont pas connues, on ne devra formuler une conclusion qu'autant qu'en répétant les expériences avec les précautions qui viennent d'être indiquées, et surtout sans pratiquer la ligature, comme le faisait Orfila et comme il recommandait de le faire (4e éd., p. 29), on aura obtenu des résultats constamment identiques.

La conclusion dernière de ce rapport est que MM. Bouley et Raynal ont été bien inspirés en fixant de nouveau l'attention des expérimentateurs sur la ligature de l'œsophage, opération souvent indispensable dans les expériences toxicologiques, mais dont on avait le tort d'exagérer l'innocuité.

Maintenant, on ne saurait contester que cette opération ait ses dangers; mais il sera possible de les réduire à l'avenir à des proportions bien moindres en observant les règles que nous venons de formuler d'après l'étude attentive des faits.

C'est à MM. Bouley et Raynal que doit revenir le mérite d'avoir introduit cet important perfectionnement dans la toxicologie expérimentale.

L'Académie doit des remercîments à MM. Colin, Follin, L. Orfila et Szumowski pour les intéressantes communications qu'ils lui ont envoyées, et dans lesquelles nous avons trouvé des documents très-utiles pour la rédaction de ce travail.

Nous vous proposons, Messieurs, de les leur adresser.

Digitized by Google

Extrait du Procès-verbal

De la séance de la Société de pharmacie de Paris, du 3 novembre 1858.

Présidence de M. Chatin.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. le président fait part à la Société de la visite que les membres de son bureau ont faite à M. Soubeiran. Il a le regret d'annoncer que la maladie fait chaque jour de nouveaux progrès, et qu'elle fait naître les plus tristes appréhensions.

M. le secrétaire général dépouille la correspondance ; la partie manuscrite comprend :

1° Une lettre de M. Stanislas Martin, accompagnée de quelques produits du Brésil ;

2° Une lettre de M. le secrétaire de la Société d'Émulation, qui adresse le dernier fascicule ou recueil des travaux de ladite Société (renvoyé à M. Hébert);

3° Une lettre de M. le secrétaire général de la Société de Pharmacie de Barcelone, accompagnant un envoi de diplômes de membres correspondants pour plusieurs membres de la Société ;

4° Une lettre adressée à M. le secrétaire général par les auteurs d'un mémoire présenté au concours pour le prix d'un succédané du sulfate de quinine. Cette lettre faisant connaître le nom de l'auteur constitue une irrégularité que la commission du prix aura à examiner plus tard.

La correspondance imprimée comprend :

1° Une brochure intitulée : *Un dernier mot sur l'iodure de chlorure mercureux ;* par M. Martin Barbet (renvoyé à M. Blondeau fils) ;

2° Le recueil des travaux de la Société des sciences médicales de l'arrondissement de Gannat ;

3° Une note extraite de l'*Histoire du Jardin botanique de Strasbourg;* par M. Fée ;

4° Un numéro du Journal de Pharmacie de Lisbonne ;

Digitized by Google

5° Un numéro du Journal de la Société de Pharmacie d'Anvers (renvoyé à M. Dublanc);

6° Un numéro du Journal de Pharmacie et de Chimie.

M. Mayet lit un rapport sur le travail de M. Blanquinque, relatif à la préparation du sirop de Tolu. Les conclusions de ce rapport sont adoptées.

M. Bouis expose le résultat de ses travaux concernant la recherche de l'iode dans les diverses eaux. Il passe rapidement en revue les réactifs qui lui ont paru le plus convenables et s'attache surtout à montrer les avantages de l'acide arsénieux et du perchlorure de fer. L'acide arsénieux, dissous dans l'acide chlorhydrique et convenablement employé, permet de reconnaître l'iode dans quelques gouttes d'acide azotique, lorsque celui-ci est préparé avec l'azotate de soude naturel. Le perchlorure de fer, chassant l'iode des iodures sans agir sur les bromures, est utilisé avantageusement pour reconnaître les plus faibles traces d'iode dans diverses eaux fortement chargées de sels étrangers; l'urine des individus soumis au traitement ioduré, le produit de la calcination de certains végétaux, etc., chauffés dans un petit tube avec le perchlorure de fer laissent volatiliser l'iode.

Après avoir constaté la présence de l'iode dans les eaux pluviales tombées à Paris depuis le mois d'avril, M. Bouis a cherché à déterminer à quel état ce corps se rencontre dans les eaux de pluie et il est arrivé à cette conclusion, fournie par l'expérience: que l'iode s'y trouve habituellement en combinaison avec une matière organique ayant beaucoup d'analogie avec l'acide crénique ou l'acide ulmique.

A la suite de cette communication, M. Chatin fait remarquer que lui-même avait déjà rendu manifeste la présence directe de l'iode dans l'eau de la mer, en la soumettant à la distillation. M. Chatin ajoute que, pour lui, l'iode serait dans l'air à l'état de liberté et qu'il n'entrerait en combinaison que lorsqu'il vient à être entraîné par les pluies.

M. Cap entretient la Société d'un projet qui aurait pour but la rédaction de Notices biographiques sur les hommes qui ont illustré la pharmacie tant en France qu'à l'étranger. Il solli-

Digitized by Google

cite pour cette rédaction le concours de tous les membres de la Société.

Ce projet étant pris en considération, M. le président nomme, pour y donner suite, une commission composée de MM. Cap, Blondeau père, Grassi, Réveil et Dublanc.

M. Poggiale, retenu par une séance du comité de santé, adresse à la Société un mémoire de M. Latour d'Alger, sur la substitution de l'extrait de bois de Campêche à l'extrait de Monésia. Ce travail est renvoyé à une commission composée de MM. Poggiale, Bernard-Derosne et Bouis.

M. Grassi fait hommage à la Société d'un rapport imprimé sur la construction et l'assainissement des fosses d'aisances, dans les établissements publics.

La Société entend ensuite le rapport de M. Guibourt sur le travail de M. Amédée Vée, relatif au givre de la vanille. La commission nommée à cet effet a constaté comme l'auteur l'avait annoncé, que le givre de la vanille était un produit nouveau, à réaction acide et que son point de fusion ne permettait pas de le confondre avec la coumarine ou avec l'acide benzoïque.

Conformément aux conclusions du rapport, la Société vote des remercîments à M. Vée fils pour son intéressante communication.

M. Gobley demande ensuite la parole pour annoncer qu'il s'est occupé de son côté de la vanille, et qu'il en a isolé le principe odorant auquel il a donné le nom de *Vanilline*. Rapprochant ensuite l'étude qu'il a faite du givre de la vanille de celle de la vanilline, il dit avoir reconnu que ces deux substances sont identiques, et que, par conséquent, le givre n'est pas de l'acide benzoïque comme on l'avait pensé jusqu'alors. Au reste, il se propose de publier très-prochainement les détails de ses expériences.

M. Guibourt met sous les yeux de la Société un certain nombre d'échantillons de diverses substances recueillies dans le royaume de Siam, par M. Montigny. Après quelques renseignements donnés sur ces produits, la séance est levée à quatre heures.

Digitized by Google

Chronique.

Séance solennelle de l'école et de la société de pharmacie. — L'école, réunie à la société de pharmacie, a tenu sa séance solennelle le 10 novembre sous la présidence de M. Bussy, directeur, assisté de M. Vielle, inspecteur de l'Académie de Paris. Les lectures suivantes ont été faites dans cette séance :

1° Recherches sur le principe odorant de la vanille; par M. Gobley;

2° Éloge de Joseph Dombey, naturaliste bourguignon; par M. Cap;

3° Notice sur la racine de Jean Lopez; par M. Guibourt.

4° Sur la cause des coliques saturnines éprouvées par les marins; par M. Chevallier.

Après ces lectures a eu lieu la proclamation des prix de l'école pratique :

Il n'y a pas eu de premier prix.

Le second prix a été partagé entre MM. Noël (Pierre Auguste), de Lamiout (Meuse); Roussin (Edmond Marcelin), de Vieufvy (Ile-et-Vilaine).

Une mention honorable a été acordée à M. Lautour (Honoré Georges), de Vassy (Calvados).

Nécrologie.

Mort de M. Soubeiran.

La Pharmacie vient de perdre un de ses maîtres les plus éminents : M. E. Soubeiran, pharmacien en chef des hôpitaux et hospices civils, professeur de pharmacologie à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine et du conseil de salubrité, l'un des rédacteurs du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, vient de succomber, le 17 novembre dernier, à la suite d'une longue et douloureuse maladie.

Digitized by Google

Né à Paris, le 4 prairial an V, M. Soubeiran avait révélé de bonne heure un goût marqué pour l'étude des sciences. A la suite de revers de fortune, son père avait fondé, en 1811, une blanchisserie berthollienne, à Bezons, près Paris. Il y travailla pendant quelque temps; puis, bientôt après, en 1813, il partit pour Montpellier où il entra comme élève en pharmacie chez M. Pouzin. Après trois années passées dans cette pharmacie, il revint terminer son stage à Paris, chez M. Montillard, rue Saint-Honoré.

A Montpellier, comme à Paris, il sut profiter de ses moments de loisir pour se livrer avec ardeur aux études théoriques. Aussi son début dans la carrière des sciences fut-il marqué par deux brillants succès : au concours pour l'internat des hôpitaux, il fut admis le second dès sa première année; et au concours de l'École de pharmacie, il remporta tous les premiers prix dans les sciences physiques et naturelles.

Une place de pharmacien en chef étant devenue vacante à l'hôpital de la Pitié, il concourut et fut nommé. C'est là qu'il publia ses premiers travaux sur la crème de tartre soluble et sur le rôle de l'acide borique dans sa préparation; et on peut dire que, depuis cette époque, il ne cessa de remplir le *Journal de Pharmacie* de ses faits et observations.

En 1832, l'administration des hôpitaux, ayant à désigner un successeur à M. Henry, que le terrible fléau qui désolait alors la capitale venait d'enlever à la science et à ses amis, jeta les yeux sur M. Soubeiran, que ses rares qualités recommandaient particulièrement à son choix. Il fut ainsi nommé chef de la Pharmacie centrale; mais, dans cet honneur rendu à son mérite, il ne vit qu'une occasion nouvelle offerte à son zèle et à son ardeur pour la science.

Tant de succès ne devait pas rester stérile pour l'enseignement. M. Soubeiran avait ouvert, en 1826, un cours particulier de pharmacie. Il le continua et le perfectionna à la pharmacie centrale. Les matières s'y trouvaient présentées sous un jour nouveau, et d'après un ordre méthodique entièrement conforme aux classifications naturelles. C'est cet ordre méthodique qu'il reproduisit dans son *Traité de Pharmacie*, ouvrage

Digitized by Google

classique par excellence, dont le succès se trouve attesté par cinq éditions successives.

En 1834, l'École de pharmacie ayant senti la nécessité d'ajouter deux nouvelles chaires à son enseignement, M. Soubeiran fut désigné pour occuper celle de physique. Pendant plus de vingt années qu'il professa cette science il sut donner à ses leçons un attrait tout particulier par le soin qu'il mit à multiplier les expériences et à les présenter de manière à frapper plus sûrement l'esprit et les yeux. Le cabinet de physique lui doit un grand nombre d'appareils très-ingénieux, dont le grand avantage est de rendre la démonstration plus nette et plus frappante.

Mais c'est surtout à la Société de pharmacie que M. Soubeiran prodiguait avec abandon les merveilleuses qualités qui le distinguaient comme professeur. Nommé secrétaire général de cette société, à la mort de Robiquet, il sut si bien s'identifier avec elle, qu'il devint l'âme de ses travaux, et qu'il en dirigea toutes les discussions avec un zèle infatigable et une autorité qu'il puisait dans ses vastes connaissances. Chacun peut se rappeler encore cette parole brève et claire, allant toujours droit au but, et ramenant toujours à des termes nets et précis les questions les plus ardues et les plus délicates. Chacun peut se rappeler cet art infini avec lequel il savait exposer les sujets les plus abstraits, et leur faire revêtir une forme simple, facile, intelligible pour tous.

Un jour vint, cependant, où il crut devoir abandonner ses fonctions de secrétaire général. Nommé professeur de pharmacologie à la faculté de médecine, il craignit de ne plus pouvoir leur consacrer tout le temps que, dans sa rigoureuse conscience, il croyait devoir leur accorder. Je sens, d'ailleurs, disait-il dans une lettre écrite à chaque membre de la société, je sens que l'âge arrive et que mon activité se ralentit. Comme si cette révélation qui paraissait imaginaire pour ceux à qui elle s'adressait, eût été pour lui le pressentiment du mal terrible qui devait bientôt l'enlever!

Redevenu simple membre de la société, il vint aux séances avec la même assiduité que par le passé. Il continua d'y apporter le tribut de ses expériences et de ses observations. Naguère encore, il y communiquait son travail sur les eaux sul-

Digitized by Google

fureuses des Pyrénées et son procédé pour la préparation de l'éther iodhydrique.

Mais ce n'est pas le moment de parler des travaux de M. Soubeiran. Ces travaux sont trop nombreux et trop importants pour trouver place dans cette courte notice. D'autres rediront, sans doute, plus éloquemment, les rares qualités de mon excellent maître, mais personne, mieux que moi, n'a pu les sentir et les apprécier.

H. Buignet.

Revue Médicale.

Pharmacologie et thérapeutique.—*Fer réduit par le charbon;* par M. A. Henry. — *Tannate de plomb contre les escarres du sacrum;* par M. Leclerc. — *Pommade épispastique à l'huile de croton;* par M. Van Bastelaer.

Toxicologie.—*Observation d'un cas d'empoisonnement par l'eau sédative;* par le Dr Rulié.

Fer réduit par le charbon; par M. A. Henry.

Cette nouvelle préparation, proposée par M. A. Henry, pharmacien à Giromans (Haut-Rhin), est un mélange intime de fer métallique et de charbon, obtenu par la calcination d'un sel organique de fer, le pyrolignite de fer. Le sel pris à l'état liquide est évaporé à siccité à un feu doux, puis le résidu est calciné au rouge sombre. Le produit définitif est un charbon poreux, léger, impalpable, non pyrophorique, dont la composition est uniforme lorsque l'opération a été conduite convenablement. La grande ténuité et le peu de densité de la poudre carboferrique rendent facile sa suspension dans les liquides, au fond desquels elle ne se précipite pas comme le fer réduit par l'hydrogène. La présence d'une notable quantité de charbon a pour avantage de rendre le produit plus spongieux, plus absorbant, de faciliter ainsi le contact des particules ferriques avec les li-

Digitized by Google

quides de l'estomac, et de prévenir, par une action spéciale analogue à celle du charbon de Belloc, les tiraillements d'estomac que déterminent quelquefois les préparations ferrugineuses.

L'expérimentation clinique faite par M. le docteur Benoît, médecin cantonal à Giromans, est venue confirmer l'efficacité du nouveau produit, ainsi que l'avait rationnellement pressenti M. Henry d'après sa composition chimique. Voici les conclusions que ce praticien a formulées d'après ses observations.

Le fer réduit par le charbon, à la dose de 10 à 15 centigrammes trois fois par jour, a toute l'efficacité des meilleures préparations ferrugineuses. Parfaitement supporté, il n'a jamais donné lieu à la constipation, ni aux exacerbations dyspeptiques que déterminent si souvent les préparations solubles, et il jouit cependant d'une activité beaucoup plus grande que les préparations insolubles par lesquelles on est souvent obligé de commencer l'administration des ferrugineux. — La durée moyenne du traitement de quarante-trois chloroses franches a été de vingt-deux jours, et la quantité moyenne de médicament administré a été de 11 grammes. — L'efficacité de ce produit, sa facile préparation et la modicité de son prix le recommandent donc aux praticiens, surtout dans la médecine des pauvres. (*Gaz. méd. de Strasbourg.*)

Formule et emploi du tannate de plomb à l'état humide contre les escarres du sacrum; par M. Leclerc.

M. Leclerc, médecin en chef des hospices civils de Laon, nous fait connaître un moyen qui, dit-il, réussit parfaitement contre les escarres du sacrum. Ce moyen consiste dans l'application du tannate de plomb à l'état humide dès qu'il y a rougeur ou sensibilité de la région sacrée. Cependant, si l'escarre se forme, dès qu'elle commence à se détacher, on la pansera avec le tannate de plomb à la térébenthine.

Voici la formule du tannate de plomb à l'état humide :

Écorce de chêne concassée.	32	grammes.
Eau de fontaine.	250	—

Digitized by Google

Faites bouillir jusqu'à réduction de 125 grammes; ajoutez à la liqueur, passée à l'étamine :

Extrait de saturne, Q. S. jusqu'à cessation de précipité.

Le précipité sera recueilli sur un filtre.

On en met une couche épaisse avec le doigt sur les parties menacées de gangrène, et l'on recouvre avec un linge fin. Ce moyen est préférable à tous ceux qui ont été préconisés jusqu'ici; car, si l'on s'y prend à temps, on ne verra jamais d'escarre se former, ou du moins très-exceptionnellement. (*Revue de Thérap. médic. chirurgicale.*)

Pommade épispastique à l'huile de croton; par M. Van Bastelaer.

M. Bouchardat a émis, dans un de ses Annuaires, le vœu qu'on essayât d'appliquer l'huile de croton à l'entretien des vésicatoires. Voici une formule expérimentée avec succès à l'hôpital militaire d'Anvers, par M. Van Bastelaer.

Axonge récente.	22	grammes.
Cire blanche.	2	—
Huile de croton.	6	—

Fondez la cire avec l'axonge à une douce chaleur. Triturez le mélange dans un mortier chauffé, jusqu'à ce que le tout soit refroidi; mêlez-y alors intimement l'huile de croton.

Cette pommade, plus excitante que la pommade de garou, serait très-bien indiquée chaque fois que l'on craint l'action des cantharides sur les voies urinaires. (*Bulletin de Thérapeutique*, 15 novembre 1858.)

Observation d'un cas d'empoisonnement par l'eau sédative (formule Raspail); par le docteur E. Rulié (1).

« M. X..., âgé de trente-huit ans, d'une constitution assez robuste, mais affaiblie par des excès, appartenant à une famille

(1) Observation suivie de réflexions, lue à l'Académie de médecine dans la séance du 2 novembre 1858. (Reproduction textuelle, en raison de l'intérêt de ce cas extrêmement rare et peut-être le premier publié.)

Digitized by Google

dont plusieurs membres se sont suicidés, avait déjà cherché deux fois de mettre fin à ses jours par des moyens divers, et il paraissait avoir renoncé à ce projet, quand il avala, dans l'après-midi du 23 août 1858, plus de 250 grammes d'eau sédative, n° 3, préparée d'après la formule Raspail; le liquide ingéré devait par conséquent contenir environ 25 grammes d'ammoniaque à 22°, et de 1 à 2 grammes de camphre.

» M. X... ne ressentit immédiatement qu'une chaleur brûlante à l'arrière-gorge; deux ou trois heures après, douleurs pharyngiennes assez vives accompagnées de nausées; vers six heures du soir, vomissements abondants et répétés. Un médecin qui fut appelé prescrivit des acides végétaux et le sirop de morphine. A une heure du matin, cessation des vomissements, perte de connaissance, insensibilité générale, extrémités froides, couvertes d'une sueur visqueuse, convulsions cloniques des membres et du tronc; les mains se portent fréquemment à l'épigastre qu'elles compriment. Cet état convulsif dure un grand quart d'heure, respiration stertoreuse, pouls petit, filiforme, irrégulier, 130 pulsations; pas de selles, pas d'urine; gonflement considérable des lèvres avec rougeur livide, langue lisse, vernissée, présentant deux petites escarres à sa pointe.

» 24 août. Le matin urines involontaires; coma et insensibilité; le soir, diminution du coma, nuit agitée, délire. Vers minuit, retour de la sensibililité et de l'intelligence, le malade accuse une constriction brûlante à la gorge, et la sensation d'une ligne de feu dans la direction du sternum; selles liquides et fréquentes dont les premières sont involontaires; extrémités froides; pouls petit, filiforme, irrégulier, 120 pulsations.

» 25 août. Les selles ont cessé, alternatives de somnolence et d'agitation, nuit calme; la chaleur est en partie revenue.

» 26 août. Le malade est apporté à l'hôpital militaire du Val-de-Grâce, dans le service de M. Ludger Lallemand. »

On constate l'état suivant :

Constitution affaiblie, amaigrissement, expression du visage rappelant le facies qui caractérise la réaction incomplète du choléra; pommettes rouges, saillantes, yeux excavés, cerclés de noir, regard hébété, alternative d'agitation et de somnolence, extrémités froides, pouls filiforme, intermittent, 120 pulsations.

Digitized by Google

Ce n'est qu'en stimulant le malade par des interrogations réitérées qu'on le tire momentanément de sa torpeur et qu'il accuse des douleurs vagues à la pression de l'abdomen, et la sensation d'une ligne de feu dessinant le trajet de l'œsophage.

Diète, eau gommeuse glacée, lavement émollient, cataplasmes laudanisés sur l'abdomen, sinapismes aux extrémités.

27 août. Même état général; pouls à 120, petit, filiforme, intermittent; à trois heures du soir, pouls à 130, douleur à l'épigastre; retour des vomissements.

Diète, eau gommeuse glacée, vingt sangsues à l'épigastre.

28 août. Cessation des vomissements, délire pendant la nuit, somnolence, hyposthénisation profonde, pouls à 130, trènte-quatre inspirations; quelques bulles de râle crépitant à la base du thorax du côté gauche, submatité dans ce point, expectoration nulle; le malade n'accuse qu'une sensation douloureuse dans le pharynx.

Bouillon froid, eau vineuse glacée, cataplasmes laudanisés sur l'abdomen, potion laudanisée.

29 août. Un peu d'agitation nocturne, pouls à 120, petit, filiforme, irrégulier; quarante inspirations; diminution de l'état torpide, manifestation plus grande des douleurs, bourdonnement d'oreilles insupportable, perte de la mémoire; le malade se plaint de ne pouvoir coordonner dans son esprit les événements passés depuis le 23 août; à la percussion, son mat dans les trois quarts inférieurs du côté gauche du thorax; râle crépitant et souffle tubaire; expiration brusque et sifflante d'un timbre très-singulier.

Diète; eau gommeuse à la température ambiante, vésicatoire sur le côté gauche de la poitrine.

A dix heures du matin, pouls à 110, quarante inspirations; à sept heures du soir, pouls à 130, quarante-quatre inspirations, augmentation du souffle tubulaire du côté gauche du thorax.

30 août. La nuit a été agitée; pouls filiforme, difficile à compter, environ 140 pulsations, quarante-huit inspirations; disparition presque complète de l'état torpide, et manifestation plus vive des douleurs au cou et à l'épigastre; sensation d'une ligne de feu le long du sternum; souffle tubaire dans presque tout le

Digitized by Google

côté gauche; du côté droit, un peu de râle crépitant; à cinq heures du soir, délire, douleurs musculaires et articulaires; convulsions des membres.

31 août. Mort le 31 août, à une heure du matin, après deux heures d'une agonie pénible et douloureuse.

Autopsie pratiquée trente heures après la mort :

L'estomac, de capacité normale, contient environ un litre d'un liquide verdâtre, épais, sale, que l'on retrouve également dans le larynx et la trachée où il a pénétré par régurgitation.

Les poumons sont emphysémateux en avant et présentent l'empreinte profonde des côtes; au sommet, on trouve trois ou quatre petits tubercules crétacés; le poumon gauche presque entier et le lobe inférieur du poumon droit sont le siége d'une hépatisation complète; leur tissu est friable, d'un gris rougeâtre, lourd, compacte; à la section il s'échappe un liquide purulent, épais, d'une odeur fétide; quelques concrétions molles dans la plèvre gauche.

Réflexions.—Cette observation présente deux faits principaux sur lesquels nous croyons devoir appeler l'attention : d'une part, l'hyposthénisation profonde qui a dominé tous les autres phénomènes morbides; de l'autre, l'inflammation du tissu pulmonaire qui est arrivée si rapidement à la suppuration.

Les douleurs qui succèdent à l'ingestion du poison sont modérées; les vomissements surviennent tardivement; le malade tombe peu de temps après dans un collapsus qui va jusqu'au coma; lorsqu'il est sorti de cet état, les sympathies morbides sont muettes, les réactions ne s'éveillent pas, et c'est dans le silence de l'organisme prostré, que s'accomplissent les altérations organiques les plus graves.

Il faut secouer le malade pour qu'il ressente momentanément son mal et qu'il annonce la ligne brûlante qui dessine le trajet de l'œsophage et de l'estomac, puis il retombe dans son engourdissement; peu à peu après les premiers jours, il se réveille de cette torpeur, l'hyposthénie diminue, l'intelligence reparaît avec le sentiment des douleurs éprouvées, comme si le sujet sortait d'un état anesthésique au fur et à mesure de l'élimination du poison qui l'avait produit.

Quelle est la participation des deux éléments actifs de l'eau

Digitized by Google

sédative à la production des phénomènes morbides observés? Le liquide ingéré devait contenir, d'après la formule, 25 grammes d'ammoniaque, et à peu près 1 gramme de camphre; mais il serait possible que la dose de cette dernière substance ait été plus considérable; car, dans la préparation de l'eau sédative, le camphre se précipite de sa solution alcoolique, il reste en suspension à la surface du liquide, dont les premières portions contiennent alors plus de camphre que le reste; du reste, le sujet n'a pas pu avaler plus de 2 grammes de camphre.

On connaît quelques faits d'empoisonnement de l'ammoniaque rapportés par Nysten (bulletin de la faculté de médecine, 1815), Christison (On poison, p. 225), Souchard (*Annales d'hygiène et de médecine légale*, t. XXV), Orfila (*Toxicologie*); mais l'ammoniaque avait été ingérée pure, et un seul cas s'est terminé par la mort, c'est celui de Nysten; l'autopsie a révélé des ulcérations et des ecchymoses dans le tube digestif et une hyperémie pulmonaire hypostatique; les symptômes notés étaient les suivants : ardeur à la gorge, avec difficulté de la déglutition, faiblesse fréquence et irrégularité du pouls, mouvements convulsifs et diminution de la contractilité musculaire. Dans les expériences sur les animaux, la mort est survenue très-rapidement, et on n'a noté que des altérations inflammatoires du tube digestif et des modifications dans la coloration du sang (Orfila, *Toxicologie*, t. I, p. 257).

L'action toxique du camphre a été étudiée par Scudery, Alexandre, Jœrg, Ségalas, Orfila, etc.; on ne connaît que deux cas de mort à la suite de l'ingestion de cette substance, rapportés dans le bulletin de l'*Académie de médecine* (6 avril 1847), *Gazette des hôpitaux* (1850, page 424). Il n'y a eu qu'une autopsie qui a montré l'estomac et les intestins enflammés; il existait, en outre, une pneumonie avec une hépatisation grise, mais dont le développement paraît avoir précédé l'ingestion du camphre; dans tous ces cas, la dose du poison était de plus de 2 grammes.

Les symptômes observés étaient les suivants : au début, pâleur regard fixe et stupide, délire, ardeur à la gorge, soif, nausées, vertiges, contraction de la face; plus tard, de une à trois heures après l'ingestion, vomissements, convulsions avec perte de con-

Digitized by Google

naissance, sommeil comateux, réfrigération de la peau couverte de sueur.

Les expériences sur les animaux ont donné des résultats analogues (Orfila, *Toxicologie*, t. II, p. 49).

En présence du petit nombre de documents que la science toxicologique possède sur ce point, nous ne pouvons chercher à apprécier, pour le cas que nous avons observé, la part que le camphre a pu avoir dans le développement des phénomènes morbides, ni le mécanisme de la production si rapide de la pneumonie purulente. Peut-être l'élimination du poison, qui, en raison de sa volatilité, a dû se faire par les poumons, doit-elle être considérée comme une des causes de l'inflammation de ce viscère. Il ne serait peut-être pas sans intérêt d'élucider cette question par des expériences sur les animaux...... (*Union médicale.*)

VIGLA.

Revue des travaux de Chimie publiés à l'Étranger.

Combinaisons des peroxydes avec les acides; par M. SCHOENBEIN (1). — On admet que le peroxyde de plomb, de même que celui de manganèse ou d'argent, ne se dissout dans les acides qu'à la condition de perdre de l'oxygène; cependant on peut, par des essais détournés, réaliser ces combinaisons tout en leur conservant les propriétés oxydantes énergiques qui caractérisent les peroxydes dans certaines circonstances, propriétés en tout semblables à celle de l'ozone.

En agitant, pendant une quinzaine de minutes, de l'acide acétique concentré et froid avec du minium en poudre fine, on obtient une dissolution limpide et incolore contenant environ 9 pour 100 de minium et ne déposant du peroxyde de plomb que peu à peu et d'autant plus vite que la température est moins basse. L'acide sulfurique affaibli versé goutte à goutte dans cette dissolution en déplace le protoxyde à l'état de sulfate; le

(1) *Journ. prakt. Chem.* t. LXXIV, p. 315.

Digitized by Google

peroxyde reste en combinaison et peut être déplacé par les alcalis.

Cependant cet acétate se décompose spontanément au bout de plusieurs jours et instantanément si l'on fait bouillir.

La présence d'acide sulfurique ou d'acide azotique libres en diminuent la stabilité qui est augmentée par l'acide phosphorique.

Le précipité obtenu par voie de déplacement avec les alcalis se comporte comme une source d'ozone; il bleuit la teinture de gaïac ainsi que l'empois d'amidon contenant de l'iodure de potassium; la dissolution se comporte de même; de plus elle décolore instantanément l'indigo, mais elle perd cette propriété en présence du zinc, du fer, du plomb, du mercure et même de l'argent en poudre qui passent à l'état d'acétates. Avec l'acide sulfureux, elle donne du sulfate de plomb qui prend également naissance quand on agite le liquide avec de la galène.

Toutes ces oxydations sont faites aux dépens de la molécule d'oxygène actif contenue dans le peroxyde; on comprend que cette molécule est enlevée tout aussi facilement par les substances organiques; au nombre de ces dernières, M. Schœnbein cite surtout l'essence de térébenthine et l'albumine délayée dans l'eau.

L'acétate de peroxyde de manganèse est plus stable et plus actif que le précédent; mais il ne saurait, pas plus que lui, être préparé directement. En précipitant le premier par une dissolution de sulfate manganique, on obtient un liquide de couleur rouge brun occasionnée par l'acétate de peroxyde de manganèse que l'on peut également obtenir en n'employant que du sulfate de protoxyde de manganèse.

Le phosphate de peroxyde de plomb est le plus stable des composés de cet ordre préparés jusqu'à ce jour.

M. Schœnbein a encore préparé de l'arséniate et du tartrate de peroxyde de plomb, ce dernier peu stable à cause des éléments combustibles qu'il renferme; enfin l'azotate de peroxyde d'argent en traitant par de l'acide azotique, du peroxyde d'argent obtenu avec de l'ozone et de l'argent métallique.

Digitized by Google

Action du biiodure de mercure sur l'ammoniaque et les alcaloïdes; par M. NESSLER (1).— **Sur quelques combinaisons formées par les alcaloïdes avec le biiodure et le bibromure de mercure**; par M. GROVES (2). — On sait depuis longtemps, par M. de Vry, que l'iodhydrargirate de potasse IHg + IK précipite la strychnine. L'attention a été rappelée sur ce point par un travail de M. Nessler, duquel il résulte que ce réactif précipite en blanc la majeure partie des alcaloïdes organiques.

La combinaison, formée avec l'éthylammine et l'aniline, est soluble dans un excès du réactif; la potasse les précipite de nouveau; le composé à base d'éthylammine possède une belle couleur jaune. Les précipités formés avec la nicotine, la coniine et la quinoléine, bien moins solubles dans l'iodure double, restent en dissolution même en présence d'un excès de potasse.

M. Groves, qui paraît ignorer ce travail de M. Nessler, nous apprend que ces précipités sont des iodures doubles dans lesquels le potassium est remplacé par l'alcaloïde; il a obtenu des résultats semblables avec le bromure de mercure et de potassium.

Ces précipités, généralement cristallins, se forment quand on verse le réactif dans le chlorhydrate organique; on lave à l'eau froide qui ne les dissout pas, et on purifie en les faisant dissoudre dans l'eau chaude ou dans l'alcool.

Les acides faibles ne les décomposent ni à chaud ni à froid, et les alcalis caustiques eux-mêmes ne les détruisent qu'à l'ébullition.

Le sel de morphine est soluble dans l'alcool ainsi que dans l'eau bouillante légèrement acidulée; il cristallise par refroidissement.

Celui de quinine ne se dissout que dans l'alcool bouillant; par le refroidissement il se dépose sous la forme d'une masse résineuse; mais, abandonné à l'évaporation spontanée, il donne lieu à une belle cristallisation.

---

(1) *Archiv. der Pharmacie*, t. XC, p. 172 (1857).

(2) *The quarterly Journal of the Chemic. Soc.* July 1858, p. 97.

Digitized by Google

Le sel de strychnine est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; il se présente en cristaux brillants, reconnaissables au microscope.

Nous revenons au travail de M. Nessler, dans lequel se trouve une étude complète de l'action que l'ammoniaque exerce sur l'iodure de mercure; les combinaisons qui en résultent sont, en grande partie, connues. Il en est autrement si l'on emploie l'iodure double additionné d'un peu de potasse; sans le concours de cet alcali, la réaction sur l'ammoniaque est à peu près nulle, avec lui, au contraire, on obtient, même avec des traces d'ammoniaque, un précipité brun $Hg^4 AzI + 2HO$ soluble dans un excès de sel ammoniacal ou d'iodure de potassium, mais précipitable de nouveau par la potasse.

Avec ce réactif, l'auteur a pu reconnaître distinctement la présence de l'ammoniaque dans l'eau de pluie.

Les sulfures et les cyanures alcalins entravent la réaction.

Sur le sélénantimoniate de sodium; par M. Hofacker (1). — Ce composé est parfaitement isomorphe avec le sulfantimoniate, appelé aussi sel de Schlippe; sa composition est donc

$$Sb^2 Se^5 + 3 Se Na + 18 HO.$$

On le prépare avec un mélange composé de

Carbonate de soude pur et desséché. . .	3 éq.	ou	4 part.
Séléniure d'antimoine.	1	»	6 »
Sélénium.	3	»	3 »
Charbon en poudre.	»	»	1 »

On fait fondre dans un creuset de Hesse bien luté, sauf une petite ouverture; au bout d'une demi-heure d'une température modérée on coule le produit dans un mortier en fer, chaud; on pulvérise et on introduit dans un ballon aux deux tiers rempli d'eau bouillante et dans lequel l'air a été expulsé par la vapeur d'eau; après avoir ajouté 2 équivalents de sélénium, on fait bouillir pendant une demi-heure; on bouche hermétiquement et on laisse déposer, puis on décante dans un ballon privé d'air au moyen de la vapeur d'eau et on évapore jusqu'à ce que

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. VII, p. 6.

Digitized by Google

le liquide se recouvre d'un léger dépôt jaune; enfin on ajoute de l'alcool absolu qui précipite aussitôt la nouvelle combinaison.

Ce sélénantimoniate se présente en cristaux jaunes recouverts de faces tétraédriques associées à celle du cube pyramidal. Très-altérables à l'air, ces cristaux changent rapidement de couleur et se recouvrent, en peu de temps, d'une poudre grise, cristalline; ils sont solubles dans 2 parties d'eau et insolubles dans l'alcool.

Chauffés à l'air, ils fondent dans leur eau de cristallisation, brunissent et se transforment en une poudre grise en perdant du sélénium.

Les dissolutions de ce sel sont décomposées par les acides; il se dégage de l'acide sélenhydrique qui se réduit en sélénium et en eau au contact de l'air, et on obtient un dépôt d'acide sélénantimonique Sb^2Se^5, correspondant à l'acide sulfantimonique ou soufre doré.

C'est une poudre brune, soluble dans la potasse; chauffée, elle perd du sélénium et devient cristalline en affectant une couleur grise.

M. Hofacker a encore préparé le sélénantimoniate d'argent au moyen du sel sodique et du nitrate d'argent; de plus, il a constaté que dans cette circonstance, comme dans toutes les autres, le soufre et le sélénium peuvent se remplacer isomorphiquement et produire un sulfantimoniate de soude dans lequel une partie du soufre est remplacée par son équivalent de sélénium.

Recherches sur le niobium; par M. H. Rose (1).—Le niobium qui a été découvert dans le colombite, le samarskite et le fergusonite, peut être extrait de diverses manières; voici le procédé que M. H. Rose préfère. Un mélange de fluoniobate ou de fluoniobite de potasse et de soude est additionné de tranches minces de sodium, puis recouvert d'une forte couche de chlorure de potassium, et exposé pendant dix minutes au rouge vif dans un creuset en fonte; on retire du feu, on refroidit promptement et on introduit le contenu dans de l'eau froide placée dans une capsule de platine. Il se sépare une poudre

(1) *Poggendorff's Annal*, t. CIV, p. 312 et p. 581.

Digitized by Google

noire de niobium métallique que l'on fait bouillir avec de l'eau, puis on lave à l'alcool jusqu'à ce que l'eau de lavage n'enlève plus rien.

Le niobium est plus attaquable que le tantale; récemment préparé et projeté, encore humide, dans de l'acide chlorhydrique étendu, il se dissout en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène et à un oxyde inférieur que l'ammoniaque précipite en brun, mais qui blanchit promptement à l'air en s'oxydant.

L'acide azotique ne dissout pas le métal, l'eau régale l'attaque peu. L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une ébullition prolongée; fondu avec du bisulfate de potasse, il s'oxyde et se transforme en acide niobeux.

Le métal s'échauffe dans l'acide fluorhydrique et s'y dissout; la dissolution est singulièrement activée par une addition d'acide sulfurique concentré. Il se dissout également dans une lessive bouillante de potasse caustique en formant du niobite de potasse. Cette oxydation est plus rapide par la voie sèche avec de la potasse fondante.

Le niobium peut également être préparé en décomposant les chlorures de niobium par du sodium.

Un excellent moyen d'extraction consiste à décomposer du niobite de soude par le phosphore en vapeurs. L'auteur s'est assuré que le métal ne retient que des traces insignifiantes de phosphore.

Action du cuivre sur le gaz chlorhydrique; par M. Woehler (1). — Au rouge-faible, le cuivre en feuilles ou en fils décompose facilement le gaz chlorhydrique ; il se produit du proto-chlorure de cuivre incolore et transparent; la paroi intérieure du tube de verre dans lequel la décomposition a eu lieu, se tapisse d'une couche vitreuse colorée en rouge par du protoxyde de cuivre provenant, sans doute, d'une double décomposition entre le protochlorure de cuivre et les éléments du verre.

---

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CV, p. 360.

Digitized by Google

Solubilité du sulfate de strontiane dans quelques acides; par M. Frésénius (1). — 1 partie de sulfate de strontiane se dissout dans 11 à 12000 parties d'eau contenant un peu d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique.

1 partie se dissout dans 4 parties d'eau contenant 4,8 p. 100 d'acide sulfurique, dans 474 d'eau contenant 8,5 pour 100 d'acide chlorhydrique, et dans 7843 d'eau contenant 15,6 p. 100 d'acide acétique.

Présence du sel ammoniac dans la pierre ponce; par M. Bolley (2). — On a constaté la présence de l'acide chlorhydrique dans la pierre ponce; M. Bolley fait voir que cet acide s'y trouve à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. La pierre en paraît d'autant plus riche qu'elle est plus poreuse.

Nouveau cyanure double de cuivre et de fer; par M. Bolley (3). — Ce cyanure s'est déposé dans un bain de cuivre ayant servi à la galvanoplastie ; il se présentait en petits octaèdres rouges semblables à l'alun de chrome et composés d'après la formule $3KCy, 2Cu^2Cy + 2FCy + 8HO$. M. Moldenhauer a reproduit cette combinaison en faisant bouillir du cyanure de cuivre avec une dissolution de prussiate jaune.

Préparation de la laurostéarine avec l'huile de laurier ou le « unguentum laurinum »; par M. Bolley (4). — Le corps gras est étalé sur des assiettes recouvertes de disques de verre, puis exposé au soleil ; au bout de quelques jours la couleur verte disparaît, et dans le corps gras en fusion, il se dépose des grumeaux bruns que l'on éloigne par la filtration et par un traitement avec de l'alcool qui ne dissout que la laurostéarine devenue tout à fait blanche.

Dosage du soufre au moyen du chlorate de potasse (5).

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 220.
(2) *Ibid.*, p. 221.
(3) *Ibid.* p. 228.
(4) *Ibid.*, p. 229.
(5) *Ibid.*, t. CVII, p. 128.

Digitized by Google

— Pour doser le soufre des sulfures, on a l'habitude de faire fondre ceux-ci avec trois fois leur poids de chlorate de potasse et autant de carbonate de soude. Mais s'agit-il de pyrites ou de sulfure d'antimoine, il faut ne pas perdre de vue que ces sulfures occasionnent de terribles explosions. Dans ce cas, le chlorate de potasse doit être remplacé par du salpêtre.

Action de l'hydrogène antimonié sur le sulfure de carbone; par M. Schiel (1). — En dirigeant un courant d'hydrogène antimonié sec dans du sulfure de carbone refroidi et chassant ensuite le gaz à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge, il se produit du soufre, du sulfure d'antimoine et un peu de charbon, et il se dégage de l'hydrogène, du gaz sulfhydrique et du gaz des marais.

Action de l'iodure et du bromure de potassium sur les oxydes de manganèse; par M. Hempel (2).—Le permanganate de potasse transforme l'iodure de potassium en iodate, tandis qu'il est sans action sur le bromure; si on pouvait éliminer les chlorures qui d'ordinaire accompagnent ces derniers, il y aurait là un bon moyen de séparation de l'iode et du brome.

Combinaisons formées entre les nitriles et les chlorures métalliques; par M. Henke (3).—Les nitriles s'unissent avec les chlorures des métalloïdes avec dégagement de chaleur; M. Henke a reconnu qu'il en est de même d'un grand nombre de chlorures métalliques. L'acétonitrile C^4H^3Az s'unit facilement au chlorure de titane Cl^2Ti en formant des croûtes cristallines blanches, de la formule $C^4H^3Az + Cl^2Ti$.

Une combinaison analogue est produite avec le bichlorure d'étain.

Le pentachlorure d'antimoine donne lieu à un dégagement de chaleur tel qu'il est nécessaire de refroidir avec de la glace.

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 189.
(2) *Ibid.* t. CVII, p. 100.
(3) *Ibid.*, t. CVI, p. 280.

Digitized by Google

La combinaison se présente à l'état de cristaux mal définis qui se laissent sublimer sans décomposition ; l'auteur leur attribue la formule $C^4H^3Az, SbCl^5$.

Avec le chlorure d'or, l'acétonitrile donne lieu à une combinaison pulvérulente d'un jaune brun, $C^4H^3Az, AuCl^3$.

Des composés analogues ont été obtenus avec le propionitrile C^6H^5Az ou éther cyanhydrique et bichlorure d'étain, de platine, le chlorure de titane, celui d'or et le pentachlorure d'antimoine. Avec ces mêmes chlorures et le capronitrile ou éther cyanhydrique de l'amyle, le benzonitrile, ou éther cyanhydrique de l'alcool phénique.

L'acide cyanhydrique anhydre qui est le *nitrile formique* ne se combine pas avec le chlorure de phosphore, il paraît que l'acétonitrile se comporte autrement. Le propionitrile s'unit facilement à l'oxychlorure de carbone pour donner lieu à un composé formé de $C^6H^5Az, C^2O^2Cl^2$. L'oxychlorure de carbone nécessaire à cette opération a été obtenu en traitant du pentachlorure d'antimoine par de l'oxyde de carbone ; le contact des deux corps a été opéré en présence d'un mélange réfrigérant.

Le propionitrile forme avec le chlorure de cyanogène un composé C^6H^5Az, C^2AzCl bouillant vers 68 degrés et se décomposant en présence de l'eau ; ce produit irrite fortement les yeux et les bronches ; il se détruit spontanément en donnant lieu à du chlorure de cyanogène solide.

Quant au chlorure de cyanogène Cl^2Cy^2 découvert par M. Wurtz, nous savons par ce chimiste qu'il forme une combinaison avec l'acide cyanhydrique.

Sur l'éther platino-cyanhydrique ; par M. de Thann (1). — L'éther iodhydrique agit, même à froid, sur le platinocyanure d'argent ; cependant, comme il est difficile d'isoler le produit, l'auteur prépare l'éther platino-cyanhydrique en traitant par un courant de gaz chlorhydrique sec, la dissolution de l'acide platinocyanhydrique dans de l'alcool absolu. Le gaz est rapidement absorbé avec dégagement de chaleur ; par le refroidisse-

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 315.

Digitized by Google

ment, il se dépose des aiguilles orangées que l'on sèche rapidement sur de l'acide sulfurique.

Ces cristaux constituent l'éther cherché ; par leur forme ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit ; au microscope, ils paraissent dichroïques offrant une couleur brune et les diverses dégradations du bleu ; ils ne sont pas fluorescents.

Solubles dans l'eau et dans l'alcool, ces cristaux se décomposent dans l'éther ; ils s'altèrent rapidement à l'air, et quand on les chauffe au bain-marie, ils régénèrent de l'acide platinocyanhydrique. Chauffé dans un tube à essai, ils se transforment en cyanure de platine et en cyanure d'éthyle. Chauffés à l'air, ils s'enflamment et laissent pour résidu du platine métallique ayant conservé la forme des cristaux.

L'auteur n'a pu obtenir la combinaison à l'état anhydre.

Dissous dans l'alcool éthéré, et additionné d'ammoniaque, l'éther platinocyanhydrique donne lieu à de belles aiguilles incolores groupées en étoiles, et douées d'un beau chatoiement de couleur violette. Ces cristaux constituent le platinocyanure de diplatosammine déjà décrit par M. Buckton.

A sec et en contact avec le gaz ammoniac également desséché, l'éther platinocyanhydrique donne lieu à du platinocyanure d'ammonium.

Sur la Rumicine; par M. de Thann (1). — La rumicine a été extraite, en 1831, par MM. Buchner et Herberger, de la racine de patience (*Radix lapathi acuti* des officines) et décrite par ces chimistes sous le nom de *Lapathine*.

De son côté, Geiger trouva, en 1834, dans la racine du rumex patientia et obtusifolia, un principe immédiat qu'il appela rumicine, et dont il signala les analogies avec la *Rhabarbarine*.

Or ce principe immédiat n'est autre chose que de l'acide chrysophanique, ainsi que l'ont établi MM. Schlossberger et Doepping. M. de Thann vient de s'assurer qu'il en est de même de la lapathine et de la rumicine.

L'acide chrysophanique lui-même est le principe immédiat

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 324.

Digitized by Google

de la parmelia parietina; il a été découvert par MM. Rochleder et Heldt.

Préparation de l'acétamide au moyen de l'acétate d'ammoniaque; par M. Kundig (1).—**Procédé général de préparation des amides**; par M. Petersen (2). — L'acétate d'ammoniaque, soumis à la distillation sèche, se transforme en majeure partie en eau et en acétamide, que MM. Dumas, Malaguti et Leblanc avaient obtenu en faisant réagir en vase clos, de l'ammoniaque sur de l'éther acétique.

Le premier effet de la chaleur consiste à faire dégager une certaine quantité d'ammoniaque, puis de l'acétate acide d'ammoniaque, et enfin, vers 200° de l'acétamide presque pure.

Pour préparer promptement cette amide on fait arriver de l'ammoniaque sèche dans de l'acide acétique glacial ; on refroidit d'abord et plus tard on chauffe à l'ébullition. Soumettant ensuite à la distillation sèche, on obtient en produit environ le quart de l'acide employé.

D'après le conseil de M. Bunsen, M. Petersen a préparé cette même amide en soumettant à la distillation sèche un mélange formé d'équivalents égaux de sel ammoniac et d'acétate de soude desséché ; le liquide huileux qui passe se prend en masse cristalline dans le col de la cornue ; on le chauffe avec précaution afin de volatiliser l'eau qui l'imprègne, et on distille à nouveau ; le produit est de l'acétamide pure, cristallisant dans le récipient, en belles aiguilles.

La benzamide se prépare de la même manière ; il en est sans doute ainsi d'un grand nombre d'autres amides.

Cependant, il n'a pas réussi avec les ammoniaques composées. L'iodure de tetréthylammonium, par exemple, a donné lieu à de l'éther acétique et à de la triéthylammine.

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}I+\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2=\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2+Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}+INa.$$

---

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CV, p. 277.

(2) *Ibid.* t. CVII, p. 331.

Digitized by Google

Sur la murexide; par M. Beilstein (1).—La murexide est-elle une amide comme le pensent MM. Liebig et Woehler, est-elle du purpurate d'ammoniaque comme le voulait Proust confirmé par MM. Fritzsche et Gerhardt? M. Beilstein tranche la question en démontrant que cette belle matière colorante préparée avec l'acide urique, est un sel acide, du purpurate acide d'ammoniaque $C^{16}Az^{5}H^{3}O^{10}$, KO, HO.

Pour le préparer, l'auteur donne la préférence au procédé qui consiste à traiter 4 parties d'uramile par 3 parties d'oxyde de mercure.

L'acide purpurique ne peut pas exister à l'état de liberté; il se décompose aussitôt en uramile et en alloxane, il est bibasique et peut donc donner lieu à des sels acides; l'auteur en a préparé un certain nombre, plusieurs d'entre eux ont déjà été obtenus par M. Fritzsche.

Le purpurate acide de soude se prépare en faisant bouillir une dissolution de murexide avec de l'azotate de soude; c'est un précipité rouge assez peu soluble.

Le purpurate acide de baryte se présente à l'état de précipité vert foncé; on l'obtient en versant du chlorure de baryum dans une dissolution de murexide.

Le purpurate acide d'argent cristallise avec 4 équivalents d'eau dont trois se dégagent à 100°. Le quatrième se maintient encore à 250°. Le sel neutre s'obtient en traitant une dissolution de murexide saturée à froid par une dissolution d'azotate d'argent neutre.

La murexide donne avec le nitrate mercureux un précipité violet, complétement insoluble dans l'eau. C'est cette combinaison qui est employée dans l'impression sur étoffes; il est vrai que le composé mercuriel qu'on y emploie est du bichlorure de mercure dans la dissolution duquel on passe l'étoffe imprégnée de murexide. La coloration produite d'abord est rouge pâle; on obtient la nuance violette voulue au moyen d'un bain composé d'acide oxalique et d'acétate de soude.

Le bichlorure de platine ne précipite pas la murexide, mais il en modifie la couleur qui devient jaune, ainsi que l'a déjà re-

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 176.

Digitized by Google

marqué Proust. C'est à tort que quelques traités annoncent que dans cette circonstance, il se produit un précipité écarlate.

L'auteur termine en établissant par l'analyse, l'identité de l'uramile avec la murexane produit de décomposition de la murexide. On sait que cette identité a déjà été admise par Gerhardt qui confond ces deux corps sous le nom de *dialuramide* (1).

Sur la constitution de l'essence de rue (2); par M. Williams. — Gerhardt, qui a examiné cette essence, la considère comme de l'aldéhyde caprique $C^{20} H^{20} O^2$. En traitant cette essence par du bisulfite d'ammoniaque, et purifiant par plusieurs cristallisations, l'auteur obtient une aldéhyde de la formule $C^{22} H^{22} O^2$ correspondant à un acide encore inconnu de la série des acides gras $C^n H^n O^4$; il lui donne le nom d'aldéhyde *enodylique*.

Incolore et à odeur de fruits, ce liquide se solidifie à 7°; il bout à 213°, sa densité est de 0,8497.

A côté de ce composé, l'essence de rue contient une faible proportion d'aldéhyde laurique $C^{24} H^{24} O^2$, un hydrocarbure qui paraît être isomère avec l'essence de térébenthine et un hydrate isomère du bornéol.

Emploi de l'indigo comme réactif du glucose; par M. Mulder (3). — Le glucose, de même que le sucre de fruits, décolore le bleu d'indigo en présence des alcalis, en transformant l'indigo bleu en indigo blanc; la réaction, qui peut se faire à froid, est activée par la chaleur. La couleur bleue se reproduit par l'agitation, et si à la place de l'eau on emploie de l'alcool, l'indigo régénéré se dépose à l'état cristallin. La réduction n'a pas lieu en présence du sucre de canne; bien entendu, il est nécessaire que la couleur du réactif soit bleue; si elle était verte comme cela arrive quand on ajoute un excès de soude caustique, son action réductrice s'étendrait au sucre de canne.

---

(1) *Traité de chimie organique*, t. I, p. 517.

(2) *Chemical Gazette*, 1858, p. 159.

(3) *Archiv. der Pharm*, t. XCV, p. 268.

Digitized by Google

En se dissolvant dans l'acide sulfurique, l'indigo se transforme en acide sulfindigotique et en acide hypersulfindigotique, dont le sel de potasse est soluble dans l'eau, tandis que le sulfindigotate y est insoluble. Bien que les deux soient réductibles par le glucose, il est bon de n'opérer que sur le sel soluble ; par conséquent, il faut dissoudre l'indigo dans l'acide sulfurique fumant.

Ces sels alcalins bleus sont eux-mêmes décomposables à la suite d'une ébullition prolongée ; il en résulte une série de colorations variant du jaune au rouge pourpre, se modifiant par l'agitation, c'est-à-dire par l'action de l'oxygène. Ces jeux de couleurs n'ont rien de commun avec la réaction du glucose.

Sur l'oxyde xanthique, principe immédiat de l'organisme animal; par M. Scherer (1). — **Sur la sarkine**; par M. Strecker (2). — L'oxyde xanthique $C^{10} H^4 Az^4 O^4$ appelé aussi *acide ureux*, a été découvert par M. Marcet dans des calculs urinaires. M. Scherer l'a retrouvé à l'état normal dans le corps de l'homme et des animaux ; savoir : dans l'urine humaine, dans la rate, le pancréas, le cerveau, le foie du bœuf, le thymus du veau, la chair musculaire du cheval, du bœuf et des poissons, le foie humain atteint d'atrophie aiguë, dans ce cas, il était accompagné d'hypoxanthine $C^{10} H^4 Az^4 O^2$. Cette dernière, découverte en 1850 par M. Scherer, est identique avec la sarkine trouvée par M. Strecker dans la chair musculaire. Pour obtenir cette base, on précipite par de l'acétate de cuivre ou de l'azotate d'argent les eaux mères qui proviennent de la préparation de la créatine ; la sarkine se trouve dans le précipité à l'état de combinaison ; on la dégage par un courant d'hydrogène sulfuré ; on purifie en faisant dissoudre dans l'eau chaude et précipitant de nouveau par cet hydracide.

Sur l'acide eugénique; par M. Williams (3). — **Sur le**

(1) *Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. CVII, p. 314.

(2) *Ibid.*, t. CII, p. 86.

(3) *Ibid.*, t. CVII, p. 238.

Digitized by Google

camphène de l'essence de girofle; par M. BRUNING (1). — Cet acide est isomère de l'acide cuminique; l'auteur confirme la formule $C^{20} H^{12} O^4$ depuis longtemps proposée par Gerhardt. En traitant l'essence de girofle par la potasse, M. Bruning a obtenu un hydrocarbure bouillant à 255° et isomère de l'essence de térébenthine, dont il possède l'odeur et la composition, $C^{20} H^{16}$.

Sur la cinnaméine et la péruvine; par M. KRAUT (2). —La péruvine, l'acide carbobenzoïque, ainsi que la métacinnaméine n'existent pas. La première est de l'alcool benzoïque, le second est de l'acide benzoïque, et la métacinnaméine est identique avec la styracine. La cinnaméine est du cinnamate benzoïque. Ces conclusions sont déduites par M. Kraut de considérations purement théoriques.

Sur l'ammoniaque contenue dans les betteraves; par M. HESSE (3).—Les feuilles fraîches contiennent de l'ammoniaque en proportions sensibles; le jus des feuilles pourries renferme, en outre, de la triméthylammine et quelques autres bases amminées à odeur de hareng.

L'odeur ammoniacale apparaît pour peu qu'on écrase les feuilles avec de la potasse ou de la soude caustique.

Solubilité de quelques alcaloïdes dans le chloroforme; par M. PETTENKOFER (4).— A la température ordinaire, 100 parties de chloroforme dissolvent :

Morphine.	0,57 parties.
Narcotine.	31,17
Cinchonine.	4,31
Quinine.	57,47
Strychnine.	20,16
Brucine.	56,79
Atropine.	51,49
Vératrine.	58,49

---

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 202.
(2) *Ibid.*, t. CVII, p. 208.
(3) *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXIII, p. 113.
(4) *Arch. der Pharm.*, t. XCVI, p. 61.

Digitized by Google

Sur l'acide achylléique; par M. Hlasiwetz (1). — Cet acide, indiqué par M. Zannon, est de l'acide aconitique; l'achyllée millefeuille le contient en combinaison avec la chaux. Il ne s'isole pas facilement, car il retient toujours une petite quantité de tannin précipitant en vert les sels ferriques.

A côté des travaux dont nous venons de rendre compte, ont encore paru les mémoires dont voici les titres et les sources :

DANS LES ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE (Septembre 1858).

Baeyer. — Combinaisons de l'arsenic avec le méthyle.

H. Shiff. — Calcul des densités des corps solides ou gazeux réduits à l'état liquide.

Stromeyer. — Sur la fabrication de la soude au moyen du sulfate de soude et du sesquioxyde de fer (procédé imaginé par M. E. Kopp, de Strasbourg).

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE DE POGGENDORFF (Août et Septembre 1858).

Weber. — Combinaisons formées entre le chlorure d'aluminium et les chlorures de soufre, de sélénium et de tellure.

Reichenbach. — Sur l'écorce des pierres météoriques.

Schaffgotsch. — Projets tendant à arriver à un moyen de séparation de la magnésie d'avec la soude et la chaux.

Rammelsberg. — Composition du fer titané et des oxydes ferriques en général.

Magnus. — Décomposition directe et indirecte, par le courant galvanique.

JOURNAL FUR PRAKT. CHEMIE (Septembre).

Hermann. — Sur l'hétéromérie.

Schoenbein. — Formation du minium par la voie humide.

Id. — Sur le spath fluor odorant.

Loewe. — Action du sous-nitrate de bismuth sur le nitrate d'ammoniaque.

---

(1) *Archiv. der Pharm*, t. LXXII, p. 429.

Digitized by Google

Loewe. — Séparation du bismuth d'avec plusieurs autres oydes métalliques.

Id. — Sur le dosage du bismuth.

SILLIMAN'S AMERICAN JOURNAL OF SCIENCE AND ARTS. — NEW-HAVEN CONNECTICUT. (Juillet).

L. Hunt. — Pratique et théorie des publications scientifiques.

H. Wurtz. — Action de l'acide nitrique sur les chlorures métalliques.

Brush. — Analyses minérales.

H. How. — Id.

Riddel. — Évaporation sphéroïdale.

PHILOSOPHICAL MAGAZINE (Novembre).

Eartmell. — Méthode photochimique pour reconnaître la présence des alcalis.

Wallace. — Sur l'acide chloroarsénieux et ses combinaisons.

Sterry-Hunt. — Sur l'origine probable des roches magnésiennes.

THE QUARTERLY JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY (Juillet).

Odling. — Sur le poids atomique de l'oxygène et de l'eau.

Hancock. — Sur le poison des flèches empoisonnées.

Kynaston. — Analyse des résidus de la soude brute.

Napier. — Dépôts métalliques formés dans des cheminées de fourneaux dans lesquels on a fait fondre des alliages de cuivre, d'argent et d'or.

Hadow. — Action des agents oxydants sur les sulfocyanures.

L. Playfair. — Biographie de M. Thenard.

J. Nicklès.

FIN DU TOME XXXIV.

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES AUTEURS CITÉS DANS LES TOMES XXXIII ET XXXIV

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

E

F

G

Digitized by Google

H

Digitized by Google

J

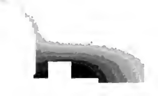
K

L

Digitized by Google

M

N



Digitized by Google

O

P

Q

Digitized by Google

R

S

Digitized by Google

T

U

Digitized by Google

V

W

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LES TOMES XXXIII ET XXXIV DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

Digitized by Google

B

Digitized by Google

C

Digitized by Google

D

E

Digitized by Google

F

G

Digitized by Google

Digitized by Google

J

K

L

Digitized by Google

M

N

O

Digitized by Google

P

Digitized by Google

Q

R

S

Digitized by Google

T

U

Digitized by Google

V

X

Z

Paris.—Imprimé par E. Thunot et Ce, 26, rue Racine, près de l'Odéon.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google





Digitized by Google

